

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Dinukleare Nitrosyl- und Hyponitrito- Komplexe

Tobias Mayer
aus
Burgau

2012

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München am 01.04.2012

.....
Tobias Mayer

Dissertation eingereicht am 31.01.2012

- | | |
|--------------|--------------------------|
| 1. Gutachter | Prof. Dr. H.-C. Böttcher |
| 2. Gutachter | Prof. Dr. P. Klüfers |

Mündliche Prüfung am 09.03.2012

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Januar 2012 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers und Prof. Dr. H.-C. Böttcher angefertigt.

Net gschimpft isch globt gnug!
(schwäbisches Sprichwort)

Inhalt

Inhalt	i
Abbildungen	vii
Tabellen	xi
Nummerierte Verbindungen	xii
Ligandenübersicht	xiv
Abkürzungen	xv
1. Einleitung	1
1.1 Stickstoffmonoxid als Ligand	1
1.2 Hyponitritokomplexe	2
1.3 NO-Reduktase	3
1.4 Zielsetzung	4
2. Ergebnisse	5
2.1 Neue Bisphosphanliganden	5
2.1.1 Bis(diphenylphosphanyl)propylamin (dpppra)	5
2.1.2 Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin (dpppha)	6
2.1.3 Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza)	7
2.1.4 <i>p</i> -Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin (xdppa)	8
2.2 Koordinativ ungesättigte Rutheniumkomplexe mit PCP-Liganden	9
2.2.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (1b)	9
2.2.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (1c)	10
2.2.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (1d)	12
2.3 Koordinativ ungesättigte Rutheniumkomplexe mit PNP-Liganden	14
2.3.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (1e)	14
2.3.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (1f)	17
2.3.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (1g)	19
2.3.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (1h)	20
2.3.5 $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xddpa})]$ (1i)	21
2.4 Hyponitritokomplexe	23
2.4.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (2a)	23
2.4.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (2b)	25
2.4.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (2c)	25
2.4.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (2d)	26
2.4.5 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (2e)	28
2.4.6 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (2f)	29

2.4.7	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppbza)] (2g)	31
2.5	Protonierung des Hyponitritoliganden	34
2.5.1.	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂ H)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (3a)	34
2.5.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂ H)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)]BF ₄ (3b)	35
2.6	Methylierung des Hyponitritoliganden	36
2.6.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂ CH ₃)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (4a)	36
2.6.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂ CH ₃)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)]BF ₄ (4b)	37
2.7	Thermische Abspaltung des Hyponitritoliganden	39
2.7.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-OH)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (5)	39
2.7.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-OH)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)] (6)	40
2.7.3	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(η ³ -μ-dppetO)]BF ₄ (7)	42
2.8	NO-Komplexe durch Umsetzungen mit Nitrosoniumsalzen	44
2.8.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO) _{0.63} (μ-H) _{1.37} (μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]PF ₆ (8a)	44
2.8.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO) _{0.24} (μ-H) _{1.76} (μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppa)]BF ₄ (8b)	46
2.9	NO-Komplexe durch Umsetzungen mit Diazald [®]	48
2.9.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)] (9a)	48
2.9.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dmpm)] (9b)	49
2.9.3	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dcypm)] (9c)	50
2.9.4	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)] (9d)	52
2.9.5	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppa)] (9e)	53
2.9.6	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dpppra)] (9f)	54
2.9.7	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dpppha)] (9g)	55
2.9.8	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppbza)] (9h)	57
2.10	Protonierung der Nitrosyl-Komplexe	58
2.10.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (10a)	58
2.10.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dmpm)]BF ₄ (10b)	60
2.10.3	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)]BF ₄ (10c)	61
2.10.4	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppa)]BF ₄ (10d)	62
2.11	Weitere Reaktionen an reaktiven Dirutheniumkomplexen	64
2.11.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ Ph)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (11)	64
2.11.2	Protonierung der koordinativ ungesättigten Komplexe	66
2.11.2.1	[Ru ₂ (μ-H) ₂ (CO) ₄ (μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (12a)	66
2.11.2.2	[Ru ₂ (μ-H) ₂ (CO) ₄ (μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)]BF ₄ (12b)	66
2.11.2.3	[Ru ₂ (μ-H) ₂ (CO) ₄ (μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppa)]BF ₄ (12c)	68
2.11.2.4	[Ru ₂ (μ-H) ₂ (CO) ₄ (μ-P ^t Bu ₂)(μ-dpppha)]PF ₆ (12d)	69

2.11.2.5	[Ru ₄ (μ-H) ₄ (CO) ₈ (μ-P ^t Bu ₂) ₂ (μ-xdppa)](BF ₄) ₂ (12e).....	70
2.11.3	Chloridoverbrückte Komplexe.....	72
2.11.3.1	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-Cl)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)] (13b).....	72
2.11.3.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-Cl)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppa)] (13c).....	74
2.11.3.3	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-Cl)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dpppha)] (13d).....	75
2.11.3.4	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-Cl)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppbza)] (13e).....	76
2.12	Nitrosylkomplexe von zweikernigen Eisenverbindungen.....	78
2.12.1	[Fe ₂ (μ-P ^t Bu ₂) ₂ (CO) ₃ (NO) ₂] (15).....	78
2.12.2	[Fe ₂ (μ-P ^t Bu ₂)(μ-PCy ₂)(NO) ₄] (16).....	80
2.12.3	[FeRu(μ-P ^t Bu ₂) ₂ (NO) ₂ (CO) ₃] (17).....	81
2.13	Hyponitritverbindungen der Tetrele.....	83
2.13.2	Bis(triphenylgermyl) <i>trans</i> -hyponitrit (18).....	83
2.13.3	Bis(triphenylstannyl) <i>trans</i> -hyponitrit (19).....	84
2.13.4	Bis(triphenylplumbyl) <i>trans</i> -hyponitrit (20).....	85
2.14	Weitere Kristallstrukturen.....	87
2.14.1	[Ru ₂ (CO) ₂ (μ-NO)(μ-I)(I) ₂ (μ-dppm) ₂] (21).....	87
2.14.2	[Ru ₂ (CO) ₄ (μ-P ^t Bu ₂)(HP ^t Bu ₂)(μ-dppe)] (22).....	88
3	Diskussion.....	91
3.1	Bildung der Hyponitritoliganden.....	91
3.1.1	Umsetzungen mit Stickstoffmonoxid.....	91
3.1.2	Salzmetathesen.....	92
3.2	Bildung von N ₂ O als Schritt in NOR-Modellsystemen.....	93
3.2.1	Diruthenium-Hyponitrito-Komplexe.....	93
3.2.2	Hyponitrit-Verbindungen der Tetrele.....	94
3.3	Reaktionen der Nitrosylkomplexe.....	94
3.4	Vergleich der Reaktivität – Komplexe mit PCP-Liganden vs. Komplexe mit PNP-Liganden.....	95
3.5	Dppa als Brückenligand.....	97
4	Zusammenfassung.....	99
5.	Experimenteller Teil.....	103
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	103
5.1.1	Geräte.....	103
5.1.2	NMR-Spektroskopie.....	104
5.1.3	Infrarot-Spektroskopie.....	104
5.1.4	Computerchemie.....	104

5.1.5	Röntgenstrukturanalyse	104
5.1.6	Ausgangsstoffe, Lösungsmittel und Reagenzien.....	106
5.2	Synthese der Liganden und Reagenzien	108
5.2.1	Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin.....	108
5.2.2	Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)propylamin.....	109
5.2.3	Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin	110
5.2.4	Synthese von <i>p</i> -Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin	111
5.2.4	Synthese von Phenyl diazoniumtetrafluorborat	112
5.2.5	Synthese von Silberhyponitrit.....	112
5.2.6	Synthese von Triphenylbleiiodid	113
5.3	Dirutheniumkomplexe.....	115
5.3.1	Synthese der Komplexe mit PCP-Liganden.....	115
5.3.2	Synthese der Komplexe mit PNP-Liganden.....	117
5.3.3	Synthese von $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})]$ (1i).....	120
5.3.4	Synthese der Hyponitritokomplexe.....	121
5.3.5	Synthese der protonierten Hyponitrito-Komplexe	125
5.3.6	Synthese der methylierten Hyponitrito-Komplexe.....	126
5.3.7	Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (5)	128
5.3.8	Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (6)	129
5.3.9	Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\eta^3\text{-}\mu\text{-dppetO})]\text{BF}_4$ (7)	130
5.3.10	Synthese der Nitrosyl-Komplexe	131
5.3.11	Synthese der „protonierten“ Nitrosyl-Komplexe	134
5.3.12	Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (11).....	137
5.3.13	Synthese der zweifach hydridoverbrückten Komplexe	138
5.3.14	Synthese von $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})](\text{BF}_4)_2$ (12e)	140
5.3.15	Synthese der Chloridoverbrückten Komplexe	141
5.3	Dieisenkomplexe.....	144
5.4.1	Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (15).....	144
5.4.2	Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)]$ (16)	145
5.4.3	Synthese von $[\text{FeRu}(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (17)	146
5.5	Hyponitritverbindungen der Tetrele	147
5.5.1	Synthese von Bis(triphenylgermyl)-hyponitrit (18)	147
5.5.2	Synthese von Bis(triphenylstannyl)-hyponitrit (19).....	148
5.5.3	Synthese von Bis(triphenylplumbyl)-hyponitrit (20)	149
6	Anhang	151
6.1	Projektionen der Elementarzellen.....	151
6.2	Angaben zu den Strukturbestimmungen	202

7	Literaturverzeichnis	219
	Danksagung.....	223
	Lebenslauf.....	224
	Publikationen	225

Abbildungen

Abbildung 1: Koordinationsmöglichkeiten von Stickstoffmonoxid in Nitrosylkomplexen.	1
Abbildung 2: Bindungsmodelle strukturell charakterisierter Hyponitritokomplexe.	2
Abbildung 3: Diskutierte Mechanismen der Substratumsetzung in der NO-Reduktase.	3
Abbildung 4: Allgemeine Reaktion zur Synthese der Bis(diphenylphosphanyl)amine.	5
Abbildung 5: ORTEP-Darstellung von dpppra.	6
Abbildung 6: ORTEP-Darstellung von dppbza.	7
Abbildung 7: ORTEP-Darstellung von xdppa.	8
Abbildung 8: Synthese der koordinativ ungesättigten Komplexe 1a–d	9
Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von 1b	10
Abbildung 10: ORTEP-Darstellung von 1c	11
Abbildung 11: ORTEP-Darstellung von 1d	12
Abbildung 12: Synthese der koordinativ ungesättigten Komplexe 1e–h	14
Abbildung 13: ORTEP-Darstellung von 1e	15
Abbildung 14: ORTEP-Darstellung von 1e'	16
Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von 1f	17
Abbildung 16: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 1f	18
Abbildung 17: ORTEP-Darstellung von 1g	19
Abbildung 18: ORTEP-Darstellung von 1h	20
Abbildung 19: Angenommene Strukturformel von 1i	21
Abbildung 20: Reaktionsschema der Synthese der Hyponitritokomplexe 2a–g	23
Abbildung 21: ORTEP-Darstellung von 2a	24
Abbildung 22: Strukturvorschlag für [Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dmpm)] (2b).	25
Abbildung 23: Strukturvorschlag für [Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dcypm)] (2c).	26
Abbildung 24: ORTEP-Darstellung von 2d	27
Abbildung 25: ORTEP-Darstellung von 2e	29
Abbildung 26: ORTEP-Darstellung von 2f	30
Abbildung 27: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 2g	31
Abbildung 28: ORTEP-Darstellung von 2g	32
Abbildung 29: Allgemeine Reaktionsgleichung der Synthese von 3a und 3b	34
Abbildung 30: Strukturformel von [Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂ H)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (3a).	34
Abbildung 31: ORTEP-Darstellung des Kations von 3b	35
Abbildung 32: Allgemeine Reaktionsgleichung der Synthese von 4a und 4b	36
Abbildung 33: Stukturformel von [Ru ₂ (CO) ₄ (μ-N ₂ O ₂ CH ₃)(μ-H)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppm)]BF ₄ (4a).	37
Abbildung 34: ORTEP-Darstellung von 4b	38
Abbildung 35: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR von 4b	38
Abbildung 36: Reaktionsgleichung der Synthese von 5	39
Abbildung 37: ORTEP-Darstellung von 5	40

Abbildung 38: Reaktionsgleichung der Synthese von 6 und Rückreaktion.	41
Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von 6	41
Abbildung 40: Reaktionsgleichung der Synthese von 7	42
Abbildung 41: ORTEP-Darstellung von 7	43
Abbildung 42: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Umsetzung von 1a und 1e mit NO ⁺	44
Abbildung 43: ORTEP-Darstellung von 8a	45
Abbildung 44: Ausschnitt aus dem ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 8a	46
Abbildung 45: ORTEP-Darstellung von 8b	47
Abbildung 46: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Nitrosylierung mit Diazald [®]	48
Abbildung 47: ORTEP-Darstellung von 9a	49
Abbildung 48: ORTEP-Darstellung von 9b	50
Abbildung 49: ORTEP-Darstellung von 9c	51
Abbildung 50: ORTEP-Darstellung von 9d	52
Abbildung 51: ORTEP-Darstellung von 9e	54
Abbildung 52: ORTEP-Darstellung von 9f	55
Abbildung 53: ORTEP-Darstellung von 9g	56
Abbildung 54: Strukturvorschlag für [Ru ₂ (CO) ₄ (μ-NO)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppbza)] (9h).	57
Abbildung 55: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese der Verbindungen 10a–d	58
Abbildung 56: ORTEP-Darstellung des Kations von 10a	59
Abbildung 57: ORTEP-Darstellung des Kations von 10b	60
Abbildung 58: ORTEP-Darstellung des Kations von 10c	61
Abbildung 59: ORTEP-Darstellung von 10d	63
Abbildung 60: Reaktionsgleichung der Synthese von 11	64
Abbildung 61: ORTEP-Darstellung des Kations von 11	65
Abbildung 62: Reaktionsgleichung zur Synthese von 12a–e	66
Abbildung 63: ORTEP-Darstellung von 12b	67
Abbildung 64: ORTEP-Darstellung des Kations von 12c	69
Abbildung 65: ORTEP-Darstellung des Kations von 12d	70
Abbildung 66: ORTEP-Darstellung des Dikations von 12e	71
Abbildung 67: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Verbindungen 13a–e	72
Abbildung 68: Vermutete Strukturformel von [Ru ₂ (CO) ₄ (μ-Cl)(μ-P ^t Bu ₂)(μ-dppen)] (13b).	72
Abbildung 69: ORTEP-Darstellung von 14	74
Abbildung 70: ORTEP-Darstellung von 13c	75
Abbildung 71: ORTEP-Darstellung von 13d	76
Abbildung 72: ORTEP-Darstellung von 13e	77
Abbildung 73: Strukturformeln der koordinativ ungesättigten Ausgangskomplexe.	78
Abbildung 74: ORTEP-Darstellung von 15	79
Abbildung 75: ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 15	79
Abbildung 76: ORTEP-Darstellung von 16	80
Abbildung 77: ORTEP-Darstellung von 17	81

Abbildung 78: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Verbindungen 18–20	83
Abbildung 79: ORTEP-Darstellung von 18	84
Abbildung 80: ORTEP-Darstellung von 19	85
Abbildung 81: ORTEP-Darstellung von 20	86
Abbildung 82: ORTEP-Darstellung von 21	87
Abbildung 83: ORTEP-Darstellung von 22	89
Abbildung 84: Hypothetisches Reaktionsschema zur Bildung der Hyponitritokomplexe	91
Abbildung 85: Hypothetisches Reaktionsschema zur Bildung der Hyponitritokomplexe.	91
Abbildung 86: Strukturformeln der beiden Konformationsisomere	92
Abbildung 87: Vermuteter Mechanismus der Abspaltung von Lachgas aus 3a	93
Abbildung 88: Thermische Abspaltung von Lachgas aus den Verbindungen 18, 19 und 20	94
Abbildung 89: Reaktionsschema zur Synthese und den Reaktionen der Nitrosylkomplexe.	95
Abbildung 90: Zeitabhängig aufgenommene UV-Vis-Spektren.	96
Abbildung 91: Strukturformeln der tautomeren Formen 1e und 1e'	97
Abbildung 92: Reaktionen ausgehend von den koordinativ ungesättigten Komplexen 1a–g ...	100
Abbildung 93: Die Kristallstruktur von dpppra mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	151
Abbildung 94: Die Kristallstruktur von dppbza mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	152
Abbildung 95: Die Kristallstruktur von xdppa mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	153
Abbildung 96: Die Kristallstruktur von 1b mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	154
Abbildung 97: Die Kristallstruktur von 1c mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	155
Abbildung 98: Die Kristallstruktur von 1d mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	156
Abbildung 99: Die Kristallstruktur von 1e mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	157
Abbildung 100: Die Kristallstruktur von 1e' mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	158
Abbildung 101: Die Kristallstruktur von 1f mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	159
Abbildung 102: Die Kristallstruktur von 1g mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	160
Abbildung 103: Die Kristallstruktur von 1h mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	161
Abbildung 104: Die Kristallstruktur von 2a mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	162
Abbildung 105: Die Kristallstruktur von 2d mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	163
Abbildung 106: Die Kristallstruktur von 2e mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	164
Abbildung 107: Die Kristallstruktur von 2f mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	165
Abbildung 108: Die Kristallstruktur von 2g mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	166
Abbildung 109: Die Kristallstruktur von 3b mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	167
Abbildung 110: Die Kristallstruktur von 4b mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	168
Abbildung 111: Die Kristallstruktur von 5 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	169
Abbildung 112: Die Kristallstruktur von 6 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	170
Abbildung 113: Die Kristallstruktur von 7 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	171
Abbildung 114: Die Kristallstruktur von 8a mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	172
Abbildung 115: Die Kristallstruktur von 8b mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	173

Abbildung 116: Die Kristallstruktur von 9a mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	174
Abbildung 117: Die Kristallstruktur von 9b mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	175
Abbildung 118: Die Kristallstruktur von 9c mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	176
Abbildung 119: Die Kristallstruktur von 9d mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	177
Abbildung 120: Die Kristallstruktur von 9e mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	178
Abbildung 121: Die Kristallstruktur von 9f mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	179
Abbildung 122: Die Kristallstruktur von 9g mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	180
Abbildung 123: Die Kristallstruktur von 10a mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	181
Abbildung 124: Die Kristallstruktur von 10b mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	182
Abbildung 125: Die Kristallstruktur von 10c mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	183
Abbildung 126: Die Kristallstruktur von 10d mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	184
Abbildung 127: Die Kristallstruktur von 11 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	185
Abbildung 128: Die Kristallstruktur von 12b mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	186
Abbildung 129: Die Kristallstruktur von 12c mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	187
Abbildung 130: Die Kristallstruktur von 12d mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	188
Abbildung 131: Die Kristallstruktur von 12e mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	189
Abbildung 132: Die Kristallstruktur von 13c mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	190
Abbildung 133: Die Kristallstruktur von 13d mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	191
Abbildung 134: Die Kristallstruktur von 13e mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	192
Abbildung 135: Die Kristallstruktur von 14 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	193
Abbildung 136: Die Kristallstruktur von 15 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	194
Abbildung 137: Die Kristallstruktur von 16 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	195
Abbildung 138: Die Kristallstruktur von 17 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	196
Abbildung 139: Die Kristallstruktur von 18 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	197
Abbildung 140: Die Kristallstruktur von 19 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	198
Abbildung 141: Die Kristallstruktur von 20 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$	199
Abbildung 142: Die Kristallstruktur von 21 mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$	200
Abbildung 143: Die Kristallstruktur von 22 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$	201

Tabellen

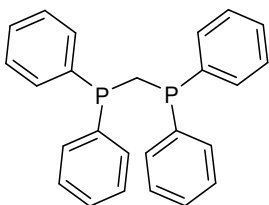
Tabelle 1: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen 1a–d	13
Tabelle 2: IR-Banden der Carbonylschwingungen der Verbindungen 1a–d	13
Tabelle 3: Abstände und Winkel der klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in 1e	15
Tabelle 4: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen 1e–f	18
Tabelle 5: NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen 1g–i	22
Tabelle 6: IR-Banden der Carbonylschwingungen der Verbindungen 1e–i	22
Tabelle 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 2a–d	27
Tabelle 8: IR-Banden der C-O-Streckschwingungen der Verbindungen 2a–d	28
Tabelle 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 2e–g	33
Tabelle 10: IR-Banden der C-O Streckschwingungen der Verbindungen 2e–g	33
Tabelle 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 9a–d	53
Tabelle 12: IR-Banden der Carbonyl- und Nitrosylgruppen der Verbindungen 9a–g	57
Tabelle 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 9e–h	57
Tabelle 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 10a–d	59
Tabelle 15: IR-Banden der Carbonyl- und Nitrosylgruppen der Verbindungen 10a–d	63
Tabelle 16: ^1H -NMR-Verschiebungen der hydridischen Wasserstoff-atome von 12a–e	68
Tabelle 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 13a, 13b, 14	73
Tabelle 18: Auf B3LYP/6-31G-Niveau berechnete Energieunterschiede.....	93
Tabelle 19: Kristallographische Daten von dpppra, dppbza und xdppa.....	202
Tabelle 20: Kristallographische Daten von 1b, 1c und 1d	203
Tabelle 21: Kristallographische Daten von 1e, 1e' und 1f	204
Tabelle 22: Kristallographische Daten von 1g, 1h und 2a	205
Tabelle 23: Kristallographische Daten von 2d, 2e und 2f	206
Tabelle 24: Kristallographische Daten von 2g, 3b und 4b	207
Tabelle 25: Kristallographische Daten von 5, 6 und 7	208
Tabelle 26: Kristallographische Daten von 8a, 8b und 9a	209
Tabelle 27: Kristallographische Daten von 9b, 9c und 9d	210
Tabelle 28: Kristallographische Daten von 9e, 9f und 9g	211
Tabelle 29: Kristallographische Daten von 10a, 10b und 10c	212
Tabelle 30: Kristallographische Daten von 10d, 11 und 12b	213
Tabelle 31: Kristallographische Daten von 12c, 12d und 12e	214
Tabelle 32: Kristallographische Daten von 13c, 13d und 13e	215
Tabelle 33: Kristallographische Daten von 14, 15 und 16	216
Tabelle 34: Kristallographische Daten von 17, 18 und 19	217
Tabelle 35: Kristallographische Daten von 20, 21, 22	218

Nummerierte Verbindungen

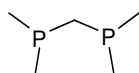
Nummer	Verbindung	Kristalline Verbindung
1a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$	
1b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$	x
1c	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$	x
1d	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$	x
1e	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$	x
1e'	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa}_{\text{-H}})]$	x
1f	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$	x
1g	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$	x
1h	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$	x
1i	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-xdppa})]$	
2a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$	x
2b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$	
2c	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$	
2d	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$	x
2e	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$	x
2f	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$	x
2g	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$	x
3a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$	
3b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$	x
4a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$	
4b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$	x
5	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$	x
6	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$	x
7	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\eta^3\text{-}\mu\text{-dppetO})]\text{BF}_4$	x
8a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_n(\mu\text{-H})_{2-n}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{PF}_6$	x
8b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_n(\mu\text{-H})_{2-n}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$	x
9a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$	x
9b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$	x
9c	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$	x
9d	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$	x
9e	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$	x
9f	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$	x
9g	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$	x
9h	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$	

10a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$	x
10b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]\text{BF}_4$	x
10c	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$	x
10d	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$	x
11	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$	x
12a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$	
12b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$	x
12c	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$	x
12d	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]\text{PF}_6$	x
12e	$[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})](\text{BF}_4)_2$	x
13a	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$	
13b	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$	
13c	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$	x
13d	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$	x
13e	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$	x
14	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppetCCl}_3)]$	x
15	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$	x
16	$[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Cy})]$	x
17	$[\text{FeRu}(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$	x
18	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{N}_2\text{O}_2$	x
19	$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{N}_2\text{O}_2$	x
20	$(\text{Ph}_3\text{Pb})_2\text{N}_2\text{O}_2$	x
21	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-I})(\text{I})_2(\mu\text{-dppm})_2]$	x
22	$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PtBu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$	x

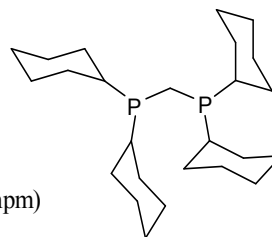
Ligandenübersicht



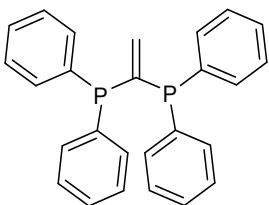
Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm)



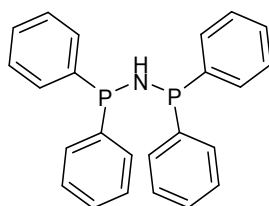
Bis(dimethylphosphanyl)methan (dmpm)



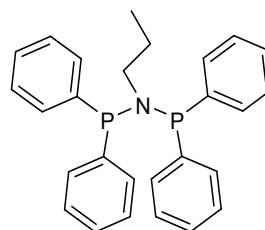
Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan (dcypm)



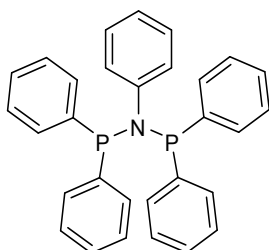
1,1-Bis(diphenylphosphanyl)ethylen (dppen)



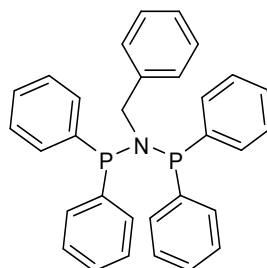
Bis(diphenylphosphanyl)amin (dppa)



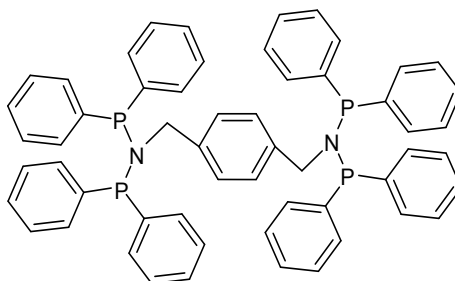
Bis(diphenylphosphanyl)propylamin (dpppra)



Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin (dpppha)



Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza)



p-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin (xdppa)

Abkürzungen

Äq	Äquivalent(e)
Bu	Butyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dd	Dublett von Dubletts
Diazald [®]	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -nitroso- <i>p</i> -toluolsulfonamid
dppe	Bis(diphenylphosphanyl)ethan
dppf	Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen
dt	Dublett von Triplets
Et	Ethyl
IR	Infrarot
m	Multiplett (bei NMR-Signalen), mittel (bei IR-Banden)
Me	Methyl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOR	Stickstoffmonoxid Reduktase
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sch	Schulter
schw	schwach
st	stark
sst	sehr stark
t	Triplett
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
UV/Vis	ultraviolett/visible
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

1. Einleitung

1.1 Stickstoffmonoxid als Ligand

Stickstoffmonoxid ist ein farbloses, giftiges und reaktionsfreudiges Gas,^[1] welches lange Zeit in der Öffentlichkeit nur negatives Ansehen, u.a. als Giftgas und Umweltschadstoff, genoss. Erst Ende der 1970er Jahre wurde seine physiologische Bedeutung erkannt, wonach die Forschung daran intensiviert wurde. Im menschlichen Körper hat es mehrere physiologische Wirkungen, beispielsweise spielt es eine Schlüsselrolle in der Regulation des Blutdrucks und in der neurologischen Signalübertragung.^[2] Im Jahre 1992 wurde Stickstoffmonoxid aufgrund dieser Eigenschaften sogar zum Molekül des Jahres gekürt.^[3] Wenige Jahre später erhielten schließlich R. F. Furchgott, L. J. Ignarro und F. Murad für ihre Arbeit auf dem Gebiet der Erforschung von Stickstoffmonoxid als Botenstoff im kardiovaskulären System den Nobelpreis für Medizin.^[4-6] Durch die Zusammenarbeit von Chemikern und Medizinern wird die Forschung an NORMs (*NO releasing materials*) enorm vorangetrieben, weshalb diese Verbindungen in der Komplexchemie eine immer bedeutendere Rolle spielen.^[7] Als Ligand in Metallkomplexen kann Stickstoffmonoxid unterschiedlich koordiniert vorliegen. Bei mononuklearen Komplexen sind lineare sowie gewinkelte Anordnungen möglich (Abbildung 1a + b). Mehrkernige Komplexe können zwei- bis dreifach von NO verbrückt vorliegen (Abbildung 1c + d), jedoch kann hier auch eine terminale Koordination eines oder mehrerer Moleküle Stickstoffmonoxid zustande kommen.^[8, 9]

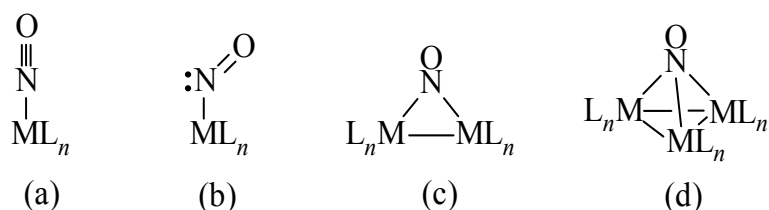


Abbildung 1: Koordinationsmöglichkeiten von Stickstoffmonoxid in Nitrosylkomplexen:^[1] (a) linear, (b) gewinkelt, (c) zweifach verbrückend, (d) dreifach verbrückend.

Die Darstellungsmöglichkeiten von Nitrosyl-Komplexen sind äußerst vielfältig. Häufig wird der Ligand direkt über Einleiten von gasförmigem Stickstoffmonoxid in eine Lösung eingeführt,^[10] oder durch Reaktion von Säuren mit Nitrit-Salzen in situ generiert.^[11] Üblich sind auch Umsetzungen mit Stickstoffmonoxid freisetzenden Reagenzien, wie Tritylthionitrit^[12] oder Diazald[®],^[13, 14] bei denen formal ein Nitrosylkation übertragen wird. Das Nitrosylkation lässt sich am einfachsten über die entsprechenden Salze, wie zum Beispiel als Tetrafluoroborat oder Hexafluoridophosphat, einführen.^[10] Außerdem besteht noch die Möglichkeit Nitrosylliganden durch Säure-Base-Reaktionen an einem Nitritoliganden direkt am Komplex zu erzeugen.^[15]

1.2 Hyponitritokomplexe

Während die Chemie von Nitraten bzw. Nitriten gut untersucht ist, ist relativ wenig über das Reaktionsverhalten der Hyponitrite – den Salzen der Untersalpetrigen Säure – bekannt. Die Hyposalpetrige Säure, die in freier Form nur als Dimer ($\text{HON}=\text{NOH}$) bekannt und als Feststoff isolierbar ist, bildet einige stabile Salze.^[1] Die Koordinationschemie des Hyponitritoliganden, $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$, ist noch weitgehend unerforscht. Die wenigen strukturell charakterisierten Bindungsmuster dieses Liganden gegenüber Metallionen deuten allerdings auf eine Vielfalt in seinem Koordinationsverhalten hin.^[16, 17]

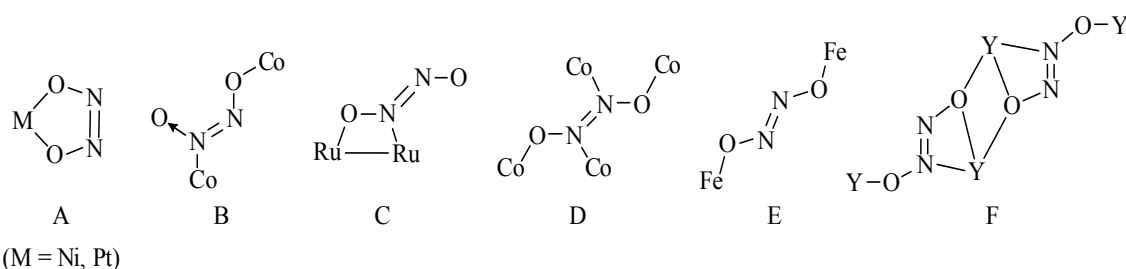


Abbildung 2: Bindungsmodelle strukturell charakterisierter Hyponitritokomplexe^[18].

Der *cis*-Bindungsmodus A wird von einkernigen Komplexen ausgebildet.^[16, 18] Beispiele für solche Komplexe sind unter anderem $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2\text{O}_2)]$ ^[19] und $[\text{Ni}(\text{dppf})(\text{N}_2\text{O}_2)]$.^[16] Die ebenfalls *cis*-Hyponitrito- $\kappa\text{-N,O}$ -Bindungsform B ist für den Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ beobachtet worden.^[20, 21] Der *trans*-Hyponitritokomplex mit $\kappa\text{-N,O}$ -Bindungsmodus C wird bei zweikernigen Rutheniumkomplexen mit verbrückenden Di-*tert*-butyl-phosphanido-Liganden gefunden.^[22] Bindungsmodus D weist einen tetradentaten *trans*-Hyponitritoliganden auf. Dieses Muster konnte bisher nur an $[\text{Co}_4(\text{NO})_8(\text{NO}_2)_2(\text{N}_2\text{O}_2)]$ beobachtet werden.^[23] Die *trans*-Bindungsform E wurde an einem Eisenkomplex entdeckt, wobei der Hyponitritoligand zwei $\text{Fe}(\text{OEP})$ -Fragmente (OEP = octaethylporphyrinato) verbrückt.^[24] Der ungewöhnliche Bindungsmodus F wurde erst kürzlich an einem tetranuklearen Yttriumkomplex beobachtet.^[25]

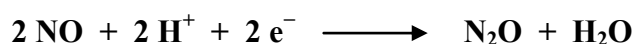
Meist wird die Bildung des $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden durch Reduktion von Stickstoffmonoxid und anschließender Dimerisierung in Gegenwart von Metallkomplexen beobachtet.^[16] Obwohl Natrium- und Silberhyponitrit gut darstellbar sind, gelang nur in wenigen Fällen die Einführung des $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden in Metallverbindungen über eine Salzmetathese, indem eine Substitution von Halogenidoliganden vorgenommen wird.^[26] Der Schwerpunkt in der Synthese von Hyponitritokomplexen scheint immer noch auf Reaktionen ausgehend vom freien Stickstoffmonoxid zu liegen. Das zeigen auch die biochemischen Untersuchungen an den enzymatischen Prozessen der NO-Reduktasen, die den Hyponitritoliganden durch reduktive Dimerisierung von Stickstoffmonoxid in der Koordinationsphäre von Metallzentren bilden.^[27-29]

1.3 NO-Reduktase

Die bakterielle Stickstoffmonoxid-Reduktase (NOR) ist ein membrangebundenes Metalloprotein, dessen aktives Zentrum aus einem häm- und einem nicht-häm-Eisenzentrum besteht.^[28, 29] Dieses Enzym ist am Stoffwechselprozess der Denitrifikation beteiligt, der bei einigen anaeroben Bakterien stattfindet.^[30, 31] Hierbei wird gebundener Stickstoff in Form von Nitrat vom Organismus aufgenommen und schrittweise zu elementarem Stickstoff reduziert. Der Prozess lässt sich in vier Teilschritte gliedern, die jeweils von verschiedenen Enzymen katalysiert werden.^[30]

1. Nitrat-Reduktase
Katalysiert die Reaktion von NO_3^- zu NO_2^-
2. Nitrit-Reduktase
Katalysiert die Reaktion von NO_2^- zu NO
3. Stickstoffmonoxid-Reduktase
Katalysiert die Reaktion von NO zu N_2O
4. Distickstoffmonoxid-Reduktase
Katalysiert die Reaktion von N_2O zu N_2

NORs katalysieren den dritten Schritt, also die Reaktion zweier Stickstoffmonoxidmoleküle zu einem Molekül Lachgas. Es handelt sich hierbei um einen Redoxprozess bei dem zwei Elektronen beteiligt sind:



Der detaillierte Katalysezyklus ist bisher nicht bekannt.^[32] Für die Umsetzung des Substrats am dinuklearen Eisenzentrum der NOR werden derzeit drei mögliche Mechanismen diskutiert (siehe Abbildung 3).

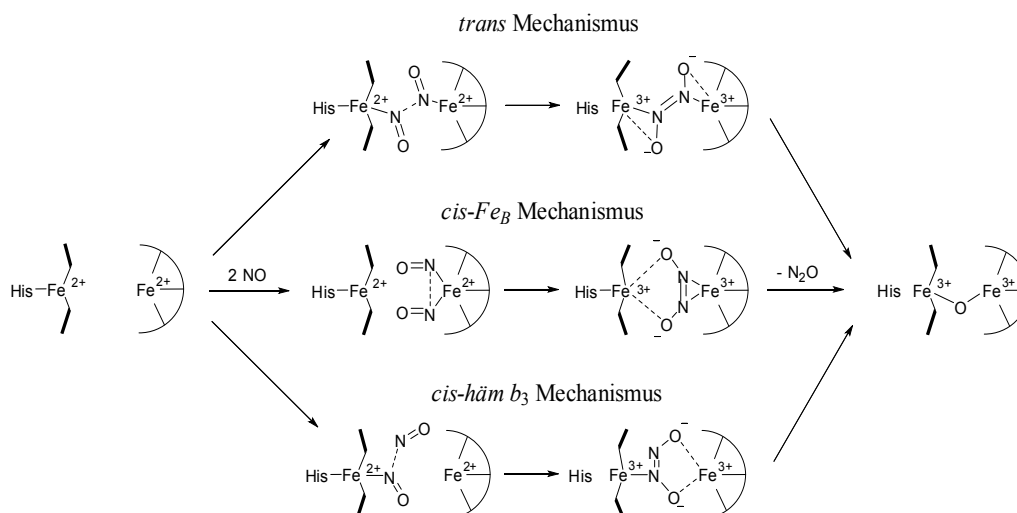


Abbildung 3: Diskutierte Mechanismen der Substratumsetzung in der NO-Reduktase.^[27]

Im *trans*-Mechanismus wird beschrieben, dass zunächst zwei NO-Moleküle an je einem Eisen(II)-Zentrum angreifen, so dass im Sinne der Enemark-Feltham-Notation^[33] zwei {FeNO}⁷-Einheiten entstehen. Der *cis-Fe_B*-Mechanismus unterscheidet sich dahingehend, dass beide Stickstoffmonoxid-Moleküle im ersten Schritt am nicht Häm-Eisenzentrum angreifen. Beim *cis-häm-b₃*-Mechanismus wird diskutiert, dass zunächst ein {FeNO}⁷-Zentrum entsteht. Das zweite NO-Molekül greift dann dieses an seinem Stickstoffatom an. Bei beiden *cis*-Mechanismen tritt erst im zweiten Schritt eine Interaktion zum jeweils zweiten Eisenzentrum auf. Allen diskutierten Mechanismen ist die Oxidation der Metallzentren in Folge der reduktiven Dimerisierung des Stickstoffmonoxids zu einem Hyponitrit-Anion gemein. Im letzten Schritt verbleibt unter Abspaltung von Lachgas ein Oxido-verbrückter Zweikernkomplex.^[18, 27] Es existieren zwar Modellsysteme, die den aktiven Zentren von NORs ähneln^[34-37], jedoch sind kaum strukturelle Beweise zu Übergangszuständen oder Zwischenstufen in NO-Reduktasen bekannt.^[24]

1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Hyponitritokomplexe des Typs **C** (Abbildung 2). Insbesondere sollte hierbei zunächst untersucht werden, inwieweit Variationen in der Ligandensphäre des Dirutheniumkomplexes möglich sind, um in analoger Weise die reduktive Kupplung zweier Stickstoffmonoxidmoleküle zum Hyponitrito-Liganden realisieren zu können. Somit sollten Erkenntnisse für einen allgemeinen Zugang zur Synthese dieser Substanzklasse gewonnen werden. Da der elektronisch ungesättigte Diruthenium-Komplex [Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (**1a**) im Sinne der 18e⁻-Regel mit einer formalen Metall-Metall-Doppelbindung angesehen werden kann, sollte der Überlegung nachgegangen werden, ob die beiden π-Elektronen dieser Bindung eine mögliche Rolle im Prozess der reduktiven Dimerisierung des NO spielen könnten. Außerdem sollten die Reaktivitätsmuster der neu synthetisierten Diruthenium-Komplexe mit Hyponitritoliganden hinsichtlich ihrer Bezüge zu den Mechanismen enzymkatalysierter NOR-Modellverbindungen untersucht werden. Dabei war das Studium der Umwandlung von komplexgebundenem N₂O₂²⁻ zu N₂O und Oxido- bzw. Hydroxido-Ligand interessant, da diese Reaktionssequenz nachweislich eine wichtige Rolle in den Katalysezyklen der NOR zu spielen scheint.

Zu Beginn der vorliegenden Untersuchungen war unklar, ob der bekannte Komplex [Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (**9a**) bzw. sein eng verwandtes Pendant [Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)]⁺ (**10a**) mögliche Intermediate der Reaktion der Bildung des Hyponitrito-Komplexes sein könnten. Dieser Frage sollte im Verlauf der Arbeit nachgegangen werden. Weiterhin sollte untersucht werden ob Hyponitritokomplexe über Salzmetathesen, also über Reaktionen von Halogenidokomplexen mit Silberhyponitrit zugänglich sind. Im Zuge dieser Arbeiten sollten auch postulierte Strukturen von Tetrel-Hyponitrit-Verbindungen verifiziert werden.

2 Ergebnisse

2.1 Neue Bisphosphanliganden

Um den Einfluss der Brückenliganden auf die Stabilität und Reaktivität der Komplexverbindungen untersuchen zu können, war es notwendig eine Reihe von Bisphosphanen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu verwenden. Hierbei wurden in der Koordinationschemie gängige Liganden verwendet, welche auch käuflich erwerbbar sind (dppm, dmpm, dcypm, dppen und dppa). Jedoch sind vor allem Derivate des benutzten Bis(diphenylphosphanyl)amin nur über eigene Synthesen zugänglich. So gelang es auch erstmals Kristalle von drei PNP-Liganden (dpppra, dppbza und xdppa) zu erhalten, die für Einkristallstrukturanalysen geeignet waren. In der Literatur wurden bereits Synthesen von Bisphosphanliganden mit Aminobrücke beschrieben.^[38-40] *Blann et al.* beschreiben eine einfache Synthese ausgehend von Diphenylchlorphosphan, wobei durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen ohne aufwendige Aufarbeitung das Produkt in hohen Ausbeuten erhalten wurde.^[38]

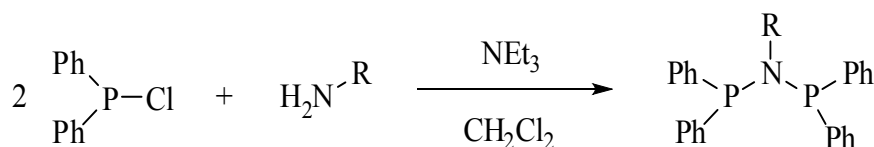


Abbildung 4: Allgemeine Reaktion zur Synthese der Bis(diphenylphosphanyl)amine.

Diese Ergebnisse konnten im Laufe dieser Arbeit nicht vollständig bestätigt werden. Ohne weitere Aufarbeitung treten stets Produktgemische bzw. mit Edukten verunreinigtes Produkt auf. Erst durch Einführung mehrerer Reinigungsschritte, die zum Teil auch von Wang bei der Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza) beschrieben werden,^[39] konnten die entsprechenden kristallinen Bisphosphate in reiner Form erhalten werden.

2.1.1 Bis(diphenylphosphanyl)propylamin (dpppra)

Bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphan mit *n*-Propylamin und Triethylamin in Dichlormethan entsteht über Nacht bei Raumtemperatur Bis(diphenylphosphanyl)propylamin (dpppra).^[38] Durch Umkristallisation des Produkts aus Dichlormethan/Acetonitril erhält man über Nacht bei 4 °C farblose, blockförmige Kristalle in 63 %iger Ausbeute. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül dpppra. Das Stickstoffatom ist

trigonal planar von zwei Phosphoratomen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die an den Phosphoratomen gebundenen Phenylgruppen sind zueinander gestaffelt angeordnet.

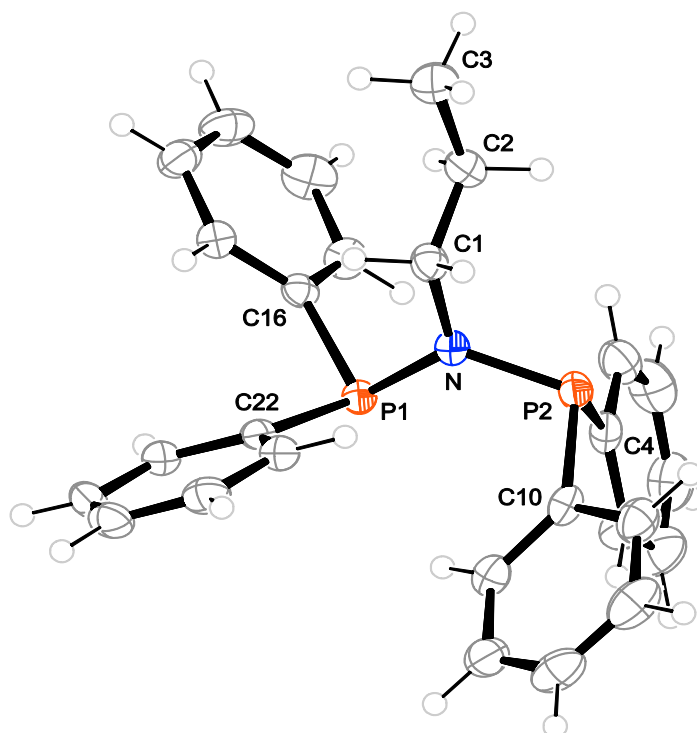


Abbildung 5: ORTEP-Darstellung von dpppra. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): N–P1 1.7051(13), N–P2 1.7197(12), N–C1 1.486(2), P1–C16 1.8382(15), P1–C22 1.8353(15), P2–C4 1.8326(17), P2–C10 1.8343(15), P1–N–C1 120.62(10), P2–N–C1 114.54(10), P1–N–P2 124.84(8). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P1–P2–N–C1: 0.008(1) Å (N).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist wie erwartet nur ein Singulett bei 64.0 ppm für die beiden äquivalenten Phosphoratome zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum weist mehrere überlagerte Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.63 und 6.96 ppm für die vier Phenylgruppen auf. Für die Propylgruppe sieht man drei Signalgruppen bei 3.17, 1.04 und 0.47 ppm.

2.1.2 Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin (dpppha)

Bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphan mit Anilin und Triethylamin in Dichlormethan entsteht über Nacht bei Raumtemperatur Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin (dpppha)^[38, 42] in 40 %iger Ausbeute. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist wie erwartet nur ein Signal bei 68.9 ppm für die beiden äquivalenten Phosphoratome zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum weist mehrere überlagerte Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.38 und 6.63 ppm für die fünf Phenylgruppen auf.

2.1.3 Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza)

Bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphan mit Benzylamin und Triethylamin in Dichlormethan entsteht über Nacht bei Raumtemperatur Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza).^[38, 39] Durch Umkristallisation des Produkts aus Dichlormethan/Acetonitril erhält man über Nacht bei 4 °C farblose, blockförmige Kristalle in 32 %iger Ausbeute. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül dppbza. Das Stickstoffatom ist nahezu trigonal planar von zwei Phosphoratomen und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die an den Phosphoratomen gebundenen Phenylgruppen sind zueinander gestaffelt angeordnet.

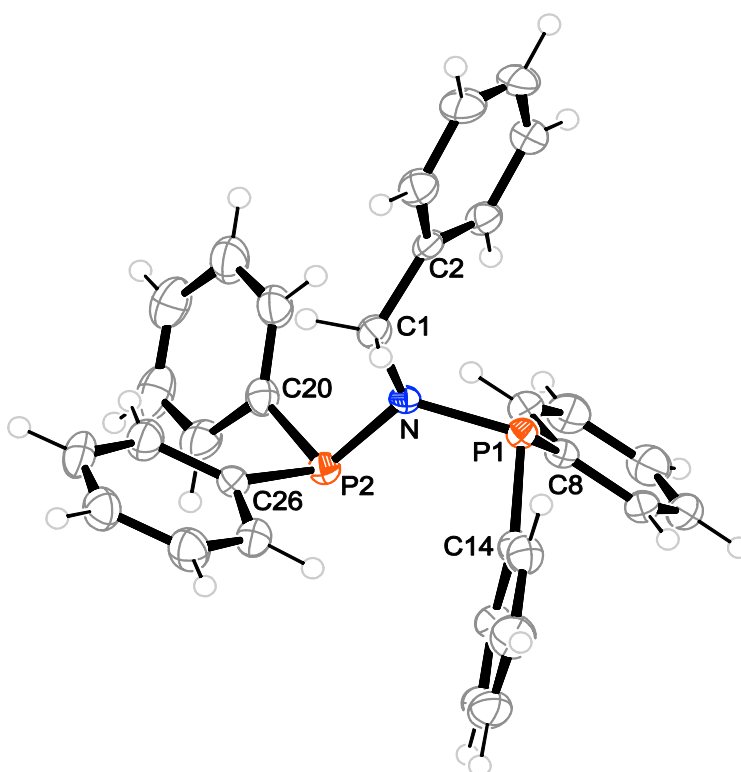


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung von dppbza. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1–N 1.7445(17), P2–N 1.715(2), N–C1 1.476(3), P1–C8 1.821(2), P1–C14 1.834(2), P2–C20 1.830(2), P2–C26 1.839(2), P1–N–P2 120.31(11), P1–N–C1 113.39(15), P2–N–C1 120.91(13). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P1–P2–N–C1: 0.166(2) Å (N).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist wie erwartet nur ein Singulett bei 60.8 ppm für die beiden äquivalenten Phosphoratome zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum weist mehrere überlagerte Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.42 und 6.73 ppm für die fünf Phenylgruppen auf. Für die an C1 gebundenen aliphatischen Wasserstoffatome wird ein Triplett bei 4.49 ppm mit einer Kopplung zu den äquivalenten Phosphoratomen von 10.4 Hz gefunden.

2.1.4 *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin (xdppa)

Bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphan mit *p*-Xylylendiamin und Triethylamin in Dichlormethan entsteht über Nacht bei Raumtemperatur *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin (xdppa).^[40] Durch Umkristallisation des Produkts aus Dichlormethan/Acetonitril erhält man über Nacht bei 4 °C farblose, plättchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül xdppa. Die Stickstoffatome sind nahezu trigonal planar von je zwei Phosphor- und einem Kohlenstoffatom umgeben. Die an den Phosphoratomen gebundenen Phenylgruppen sind zueinander gestaffelt angeordnet.

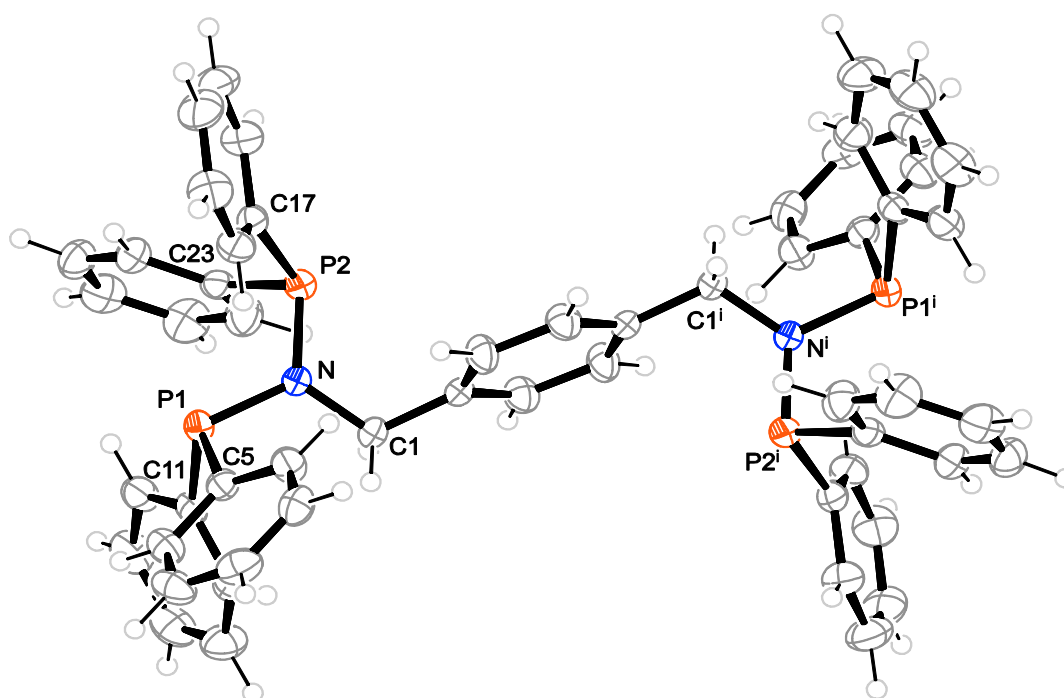


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung von xdppa. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Molekül; Symmetrie-Operation: $i - x, -y, 1 - z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1–N 1.718(2), P2–N 1.7225(19), N–C1 1.489(3), P1–C5 1.832(2), P1–C11 1.837(2), P2–C17 1.820(3), P2–C23 1.832(2), P1–N–P2 120.55(12), P1–N–C1 119.25(15), P2–N–C1 114.45(16). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P1–P2–N–C1: 0.171(2) Å (N).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist wie erwartet nur ein Signal bei 60.3 ppm für die vier äquivalenten Phosphoratome zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum weist mehrere überlagerte Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.32 und 7.23 ppm für acht Phenylgruppen auf. Die am aromatischen Gerüst des Xylylens gebundenen Wasserstoffatome ergeben ein Singulett bei 6.45 ppm. Für die an C1 gebundenen aliphatischen Wasserstoffatome wird ein Triplett bei 4.37 ppm mit einer Kopplung zu den äquivalenten Phosphoratomen von 10.5 Hz gefunden.

2.2 Koordinativ ungesättigte Rutheniumkomplexe mit PCP-Liganden

In ähnlichen Reaktionen wie von *Böttcher et al.* beschrieben^[43], wurden ausgehend von Rutheniumdodecacarbonyl koordinativ und elektronisch ungesättigte Ruthenium-Zweikernkomplexe hergestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, neuartige Verbindungen des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppm } \mathbf{1a}$, $\text{dmpm } \mathbf{1b}$, $\text{dcypm } \mathbf{1c}$, $\text{dppen } \mathbf{1d}$) zu synthetisieren. Die Komplexe wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie durch Elementar- und Einkristallstrukturanalysen charakterisiert.

Die Komplexe **1b–d** wurden analog zur Literaturvorschrift von **1a** hergestellt. Hierbei wird Rutheniumdodecacarbonyl mit einem Überschuss Di-*tert.*-butylphosphan in THF zum Intermediat $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2]$ umgesetzt. Dieses wird in einem zweiten Schritt mit dem entsprechenden Bisphosphan in Toluol refluxiert, um die koordinativ und elektronisch ungesättigten Dirutheniumkomplexe **1b–d** zu erhalten.^[44]

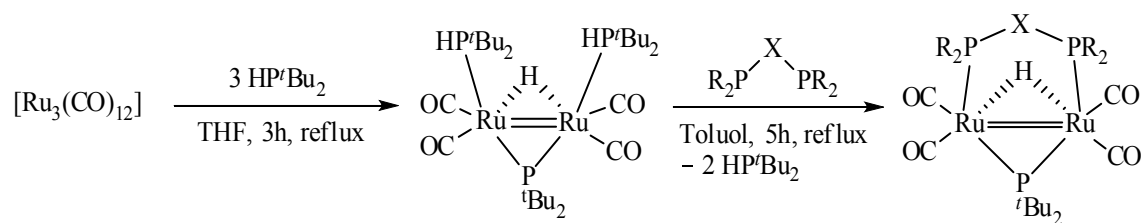


Abbildung 8: Synthese der koordinativ ungesättigten Komplexe **1a–d**.

2.2.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**1b**)

Wird Rutheniumdodecacarbonyl nach der genannten Verfahrensweise mit Di-*tert.*-butylphosphan und anschließend mit Bis(dimethylphosphanyl)methan (dmpm) umgesetzt, erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**1b**) als violettes Pulver in 70 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und vor allem in Lösung extrem luftempfindlich. Aus einer Lösung von **1b** in Acetonitril erhält man nach 3 Tagen bei 4 °C violette stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**1b**). Das Molekül besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dmpm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

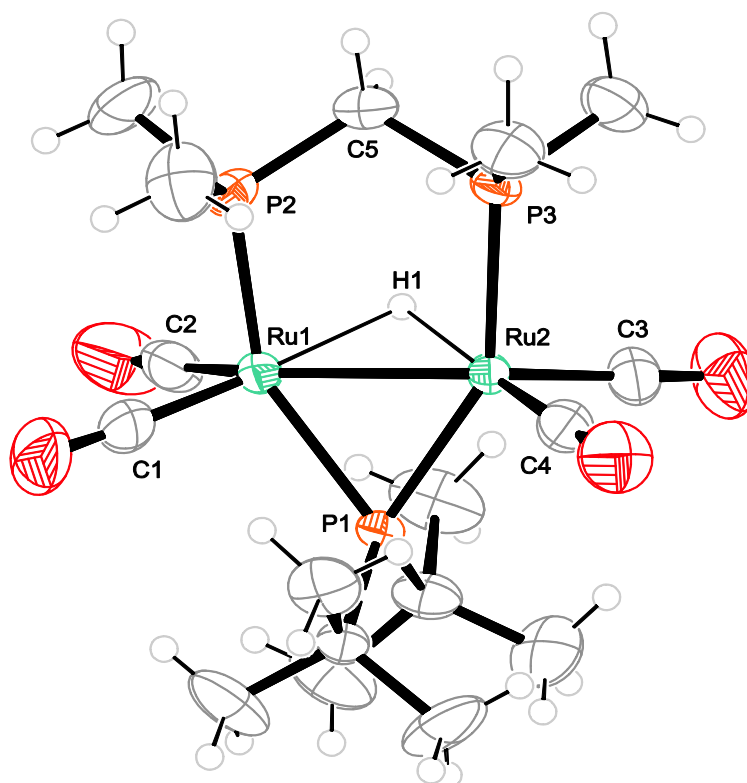


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung von **1b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.683(1), Ru1–H1 1.94(4), Ru2–H1 1.92(4), Ru1–C1 1.836(6), Ru1–C2 1.886(6), Ru2–C3 1.871(6), Ru2–C4 1.852(7), Ru1–P1 2.334(2), Ru2–P1 2.341(1), Ru1–P2 2.324(2), Ru2–P3 2.339(2), P2–C5 1.829(8), P3–C5 1.823(5), Ru1–H1–Ru2 88.1(23), Ru1–P1–Ru2 70.07(4), P2–C5–P3 114.4(4).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die erwarteten zwei Signale zu beobachten. Für das verbrückende Phosphoratom P1 wird ein Triplett im tiefen Feld bei 279.9 ppm gefunden. Die äquivalenten Phosphoratom des dmpm-Liganden zeigen ein Duplett bei 6.7 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle zu erwartenden Signale zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen und die entsprechenden Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.2.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**1c**)

Wird Rutheniumdodecacarbonyl in analoger Weise mit Di-*tert*.-butylphosphan und anschließend mit Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan (dcypm) umgesetzt, erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**1c**) als violettes Pulver in 62 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung extrem luftempfindlich. Aus einer Lösung von **1c** in Acetonitril erhält man nach 7 Tagen bei 4 °C violette, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**1c**). Das Molekül besteht aus zwei

Rutheniumatomen, welche über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dcypm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

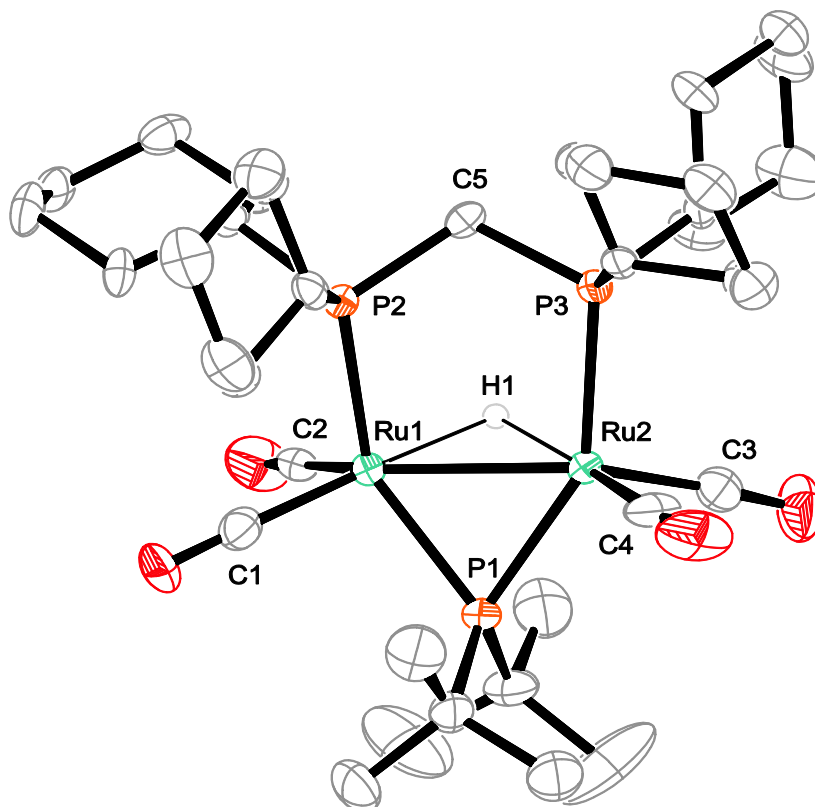


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung von **1c**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.703(1), Ru1–H1 1.83(3), Ru2–H1 1.88(3), Ru1–C1 1.856(4), Ru1–C2 1.873(4), Ru2–C3 1.880(4), Ru2–C4 1.852(5), Ru1–P1 2.331(1), Ru2–P1 2.331(1), Ru1–P2 2.355(1), Ru2–P3 2.387(1), P2–C5 1.835(3), P3–C5 1.845(3), Ru1–H1–Ru2 93.6(16), Ru1–P1–Ru2 70.88(3), P2–C5–P3 113.7(2).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die erwarteten zwei Signale zu beobachten. Für das verbrückende Phosphoratom P1 erkennt man ein Triplett im tiefen Feld bei 290.6 ppm, die äquivalenten Phosphoratome des dcypm-Liganden zeigen ein Duplett bei 34.4 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle zu erwartenden Signale zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen und die entsprechenden Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.2.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**1d**)

Wird Rutheniumdodecacarbonyl in analoger Weise mit Di-*tert*.-butylphosphan und anschließend mit Bis(diphenylphosphanyl)ethylen (dppen) umgesetzt, erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**1d**) als violette Pulver in 67 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung sehr luftempfindlich. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **1d** in Dichlormethan entstehen über Nacht violette, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**1d**). Das Molekül besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

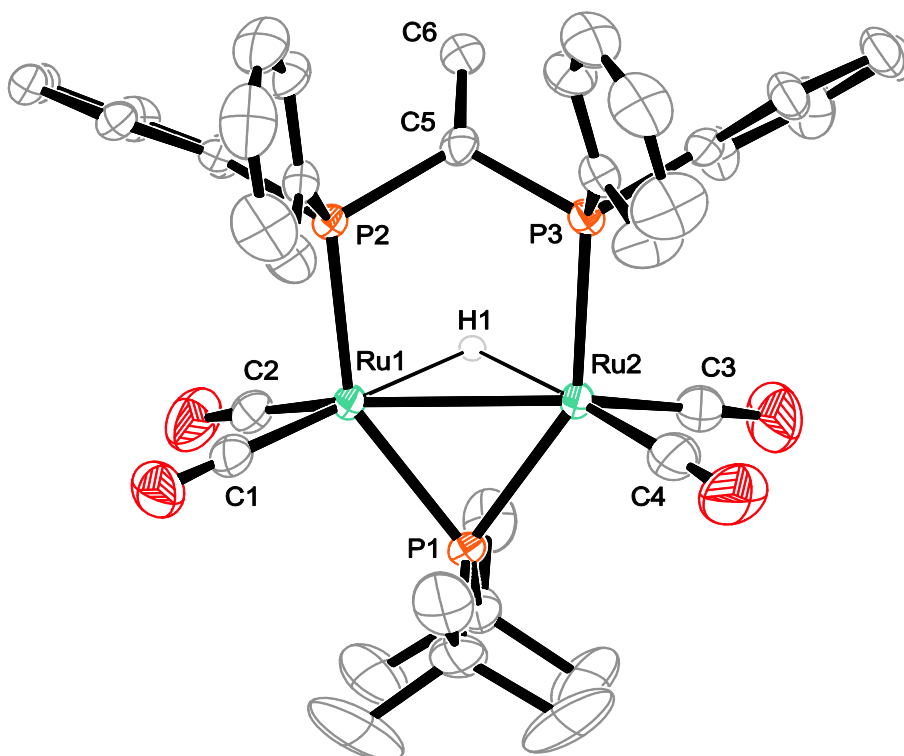


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung von **1d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.692(1), Ru1–H1 1.90(3), Ru2–H1 1.88(3), Ru1–C1 1.872(3), Ru1–C2 1.880(3), Ru2–C3 1.883(3), Ru2–C4 1.856(4), Ru1–P1 2.316(1), Ru2–P1 2.323(1), Ru1–P2 2.346(1), Ru2–P3 2.360(1), P2–C5 1.833(3), P3–C5 1.838(3), C5–C6 1.324(4), Ru1–H1–Ru2 91.1(16), Ru1–P1–Ru2 70.92(3), P2–C5–P3 111.35(14).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die erwarteten zwei Signale zu beobachten. Für das verbrückende Phosphoratom P1 erkennt man ein Triplett im tiefen Feld bei 279.9 ppm, die äquivalenten Phosphoratome des dppen-Liganden zeigen ein Duplett bei 44.3 ppm. Im ^1H -

NMR-Spektrum sind alle zu erwartenden Signale zu beobachten. In Tabelle 1 sind alle chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Komplexe **1a–d** zusammengefasst.

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **1a–d**.

	1a ^[a]	1b ^[b]	1c ^[b]	1d ^[b]
³¹ P{ ¹ H}	291.9 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 134.5 33.6 (d, μ -dppm) ² J _{P,P} = 134.5	279.9 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 137.9 6.7 (d, μ -dmpm) ² J _{P,P} = 137.9	290.6 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 134.4 34.4 (d, μ -dcypm) ² J _{P,P} = 134.4	279.9 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 133.3 44.3 (d, μ -dppen) ² J _{P,P} = 133.3
¹ H	7.5–6.7 (m, Ph) 3.40 (m, CH ₂) 1.71, 1.49 (d, ^t Bu) ³ J _{P,H} = 14.0, 14.0	3.43 (t, CH ₂) ² J _{P,H} = 9.8 1.37 (d, ^t Bu) ³ J _{P,H} = 13.8, 1.21 (d, CH ₃) ² J _{P,H} = 9.8	1.81–1.14 (m, CH ₂) 1.34 (d, ^t Bu) ³ J _{P,H} = 13.9	7.41–7.17 (m, Ph) 6.04 (t, =CH ₂) ³ J _{P,H} = 20.3 1.49, 1.36 (d, ^t Bu) ³ J _{P,H} = 14.4, 14.4
	–14.3 (m, μ -H)	–9.40 (m, μ -H)	–9.10 (m, μ -H)	–14.4 (dt, μ -H) ² J _{P,H} = 22.3, 16.3

^[a] in C₆D₆, ^[b] in CD₂Cl₂

Die im IR-Spektrum auftretenden Banden der Carbonylschwingungen für die koordinativ ungesättigten Dirutheniumkomplexe **1a–d** sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: IR-Banden der Carbonylschwingungen der Verbindungen **1a–d**.

	1a	1b	1c	1d
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	1991 st	1951 st	1994 st	1966 st
	1970 sst	1897 sst	1964 sst	1942 sst
	1919 sst	1877 sst	1918 sst	1932 sst
		1864 sst		1913 st

2.3 Koordinativ ungesättigte Rutheniumkomplexe mit PNP-Liganden

Bei der Synthese der Dirutheniumkomplexe mit stickstoffhaltigen Bisphosphanen ist es nötig die Umsetzung mit den PNP-Liganden bei milderen Bedingungen durchzuführen. Bei den oben beschriebenen Versuchsbedingungen in siedendem Toluol zersetzen sich die verwendeten Brückenliganden teilweise oder bilden unüberschaubare Produktgemische. Eine Koordination der Bisphosphane gelingt jedoch in refluxierendem Aceton. Die koordinativ ungesättigten Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppa}$ **1e**, dpppra **1f**, dpppha **1g**, dppbza **1h**, xdppa **1i**) sind somit in guten Ausbeuten darstellbar.^[44]

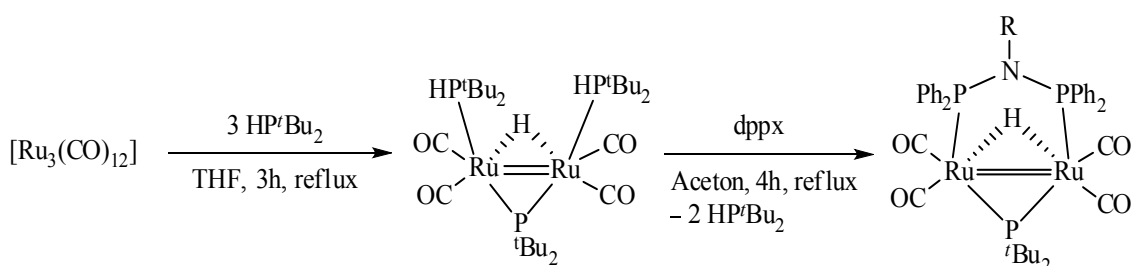


Abbildung 12: Synthese der koordinativ ungesättigten Komplexe **1e-h**.

2.3.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**1e**)

Wird Rutheniumdodecacarbonyl nach der genannten Verfahrensweise mit Di-*tert*-butylphosphan und anschließend mit Bis(diphenylphosphanyl)amin (dppa) umgesetzt, erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**1e**) als weinrotes Pulver in einer Ausbeute von 82 %. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung luftempfindlich. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **1e** in Aceton entstehen über Nacht violette, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**1e**), ein Molekül Ethanol und ein Acetonmolekül. **1e** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Über das am Amin gebundene Wasserstoffatom H2 bildet der Komplex eine Wasserstoffbrücke zu einem Ethanolmolekül aus. Die OH-Funktion des Ethanols bildet wiederum eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom des Acetons aus (siehe Tabelle 3).

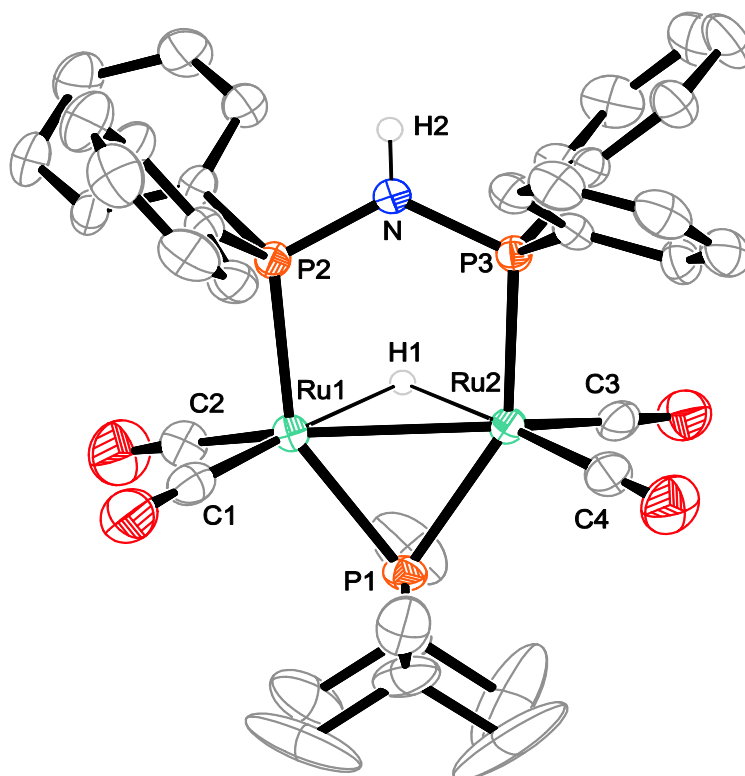


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung von **1e**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf Abbildung der an Phenyl- und *t*-Butyl-Gruppen gebundenen Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.6633(4), Ru1–H1 1.89(4), Ru2–H1 1.82(4), Ru1–C1 1.855(4), Ru1–C2 1.881(3), Ru2–C3 1.881(4), Ru2–C4 1.861(3), Ru1–P1 2.3291(8), Ru2–P1 2.3291(9), Ru1–P2 2.3402(8), Ru2–P3 2.3340(9), P2–N 1.688(3), P3–N 1.678(2), Ru1–H1–Ru2 91.8(25), Ru1–P1–Ru2 69.74(3), P2–N–P3 123.18(16).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für den Phosphanido- und den Bisphosphanliganden auf (siehe Tabelle 4). Im ^1H -NMR sind alle aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome zu beobachten. Das Signal des verbrückenden Atoms H1 zeigt die typische Verschiebung zu hohen Feldwerten (siehe Tabelle 4).

Tabelle 3: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **1e**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D...A	D–H	H...A	D–H...A
N	H2	O6 ⁱ	2.925(3)	0.880	2.045	177.46
O6	H6	O5 ⁱⁱ	2.877(6)	0.840	2.038	176.04

Symmetrieschlüssel: ⁱ – x, – y + 1, – z + 1; ⁱⁱ – x + 1, – y, – z + 1.

Interessanterweise zeigt sich, dass durch Kristallisation aus aprotischen Lösungsmitteln nicht das oben beschriebene Produkt, sondern ein Tautomer entsteht: Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **1e** in Dichlormethan entstehen über Nacht violette, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier

Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa-H})]$ **1e'**. Die Verbindung besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, zwei Hydrido- und einen dppa-H-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Das Amin liegt deprotoniert vor, wohingegen ein weiteres Wasserstoffatom als Brücke zwischen den Rutheniumatomen fungiert.

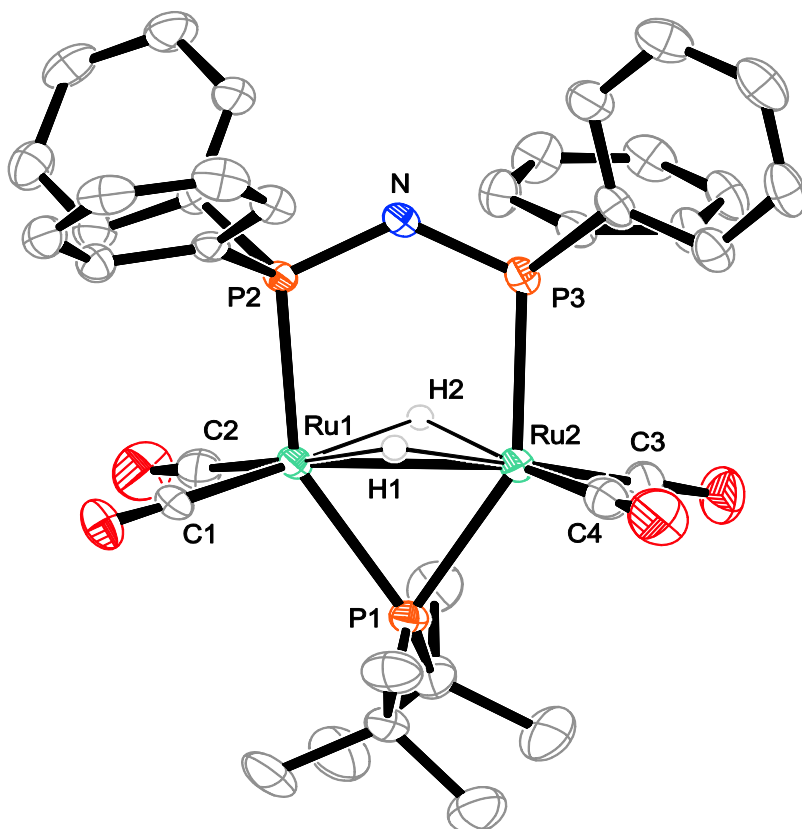


Abbildung 14: ORTEP-Darstellung von **1e'**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer den verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.6621(3), Ru1–H1 1.87(3), Ru1–H2 1.90(2), Ru2–H1 1.85(2), Ru2–H2 1.87(3), Ru1–C1 1.873(2), Ru1–C2 1.880(3), Ru2–C3 1.886(2), Ru2–C4 1.871(3), Ru1–P1 2.3962(6), Ru2–P1 2.3802(6), Ru1–P2 2.4103(6), Ru2–P3 2.4027(6), P2–N 1.6122(18), P3–N 1.6170(17), Ru1–H1–Ru2 91.5(14), Ru1–H2–Ru2 90.1(14), Ru1–P1–Ru2 67.75(2), P2–N–P3 126.22(11).

Abgesehen von den strukturellen Unterschieden machen sich auch die elektronischen Veränderungen im Vergleich zu **1e** bemerkbar. Durch die Deprotonierung desamins liegt der dppa-Ligand einfach negativ geladen vor. Diese Ladung wird über den gesamten Liganden verteilt. Deutlich wird dies an der Verkürzung der N-P-Abstände um 5–10 pm im Vergleich zu den anderen Komplexen mit PNP-Liganden (**1e-h**). Auch der P-N-P-Winkel ist 3° größer als beim „protonierten“ Amin, was für eine erhöhte Ladungsdichte am Stickstoffatom spricht. Die Unterschiede im Bindungsabstand und -winkel stimmen gut mit Angaben in der Literatur überein.^[45, 46]

2.3.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**1f**)

Wird Rutheniumdodecacarbonyl in analoger Weise mit Di-*tert*.-butylphosphan und anschließend mit Bis(diphenylphosphanyl)propylamin (dpppra) umgesetzt, erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**1f**) als weinrotes Pulver in 57 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung luftempfindlich. Durch Diffusion von Ethanol in Lösung von **1f** in Dichlormethan entstehen über Nacht violette, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$. Das Molekül besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dpppra-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

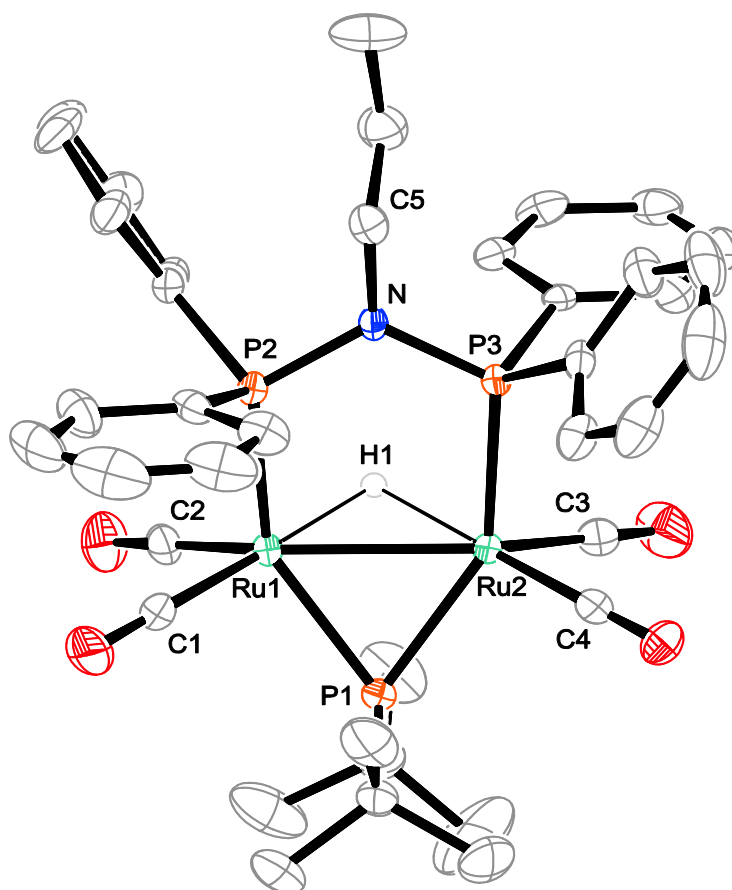


Abbildung 15: ORTEP-Darstellung von **1f**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.668(1), Ru1–H1 1.78(3), Ru2–H1 1.84(3), Ru1–C1 1.875(3), Ru1–C2 1.885(3), Ru2–C3 1.884(3), Ru2–C4 1.866(4), Ru1–P1 2.328(1), Ru2–P1 2.334(1), Ru1–P2 2.344(1), Ru2–P3 2.340(1), P2–N 1.713(2), P3–N 1.708(2), N–C5 1.500(3), Ru1–H1–Ru2 91.6(17), Ru1–P1–Ru2 69.83(2), P2–N–P3 119.36(13). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N–C5: 0.060(2) Å (N).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für den Phosphanido- und den Bisphosphanliganden auf (siehe Tabelle 4). Im ^1H -NMR sind alle aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome zu beobachten. Das Signal des verbrückenden Atoms H1 zeigt eine scharfe Aufspaltung zum Dublett von Triplets (Abbildung 16), verursacht durch die Kopplungen zu den äquivalenten Phosphoratomen des Bisphosphans und der verbrückenden Phosphanidogruppe.

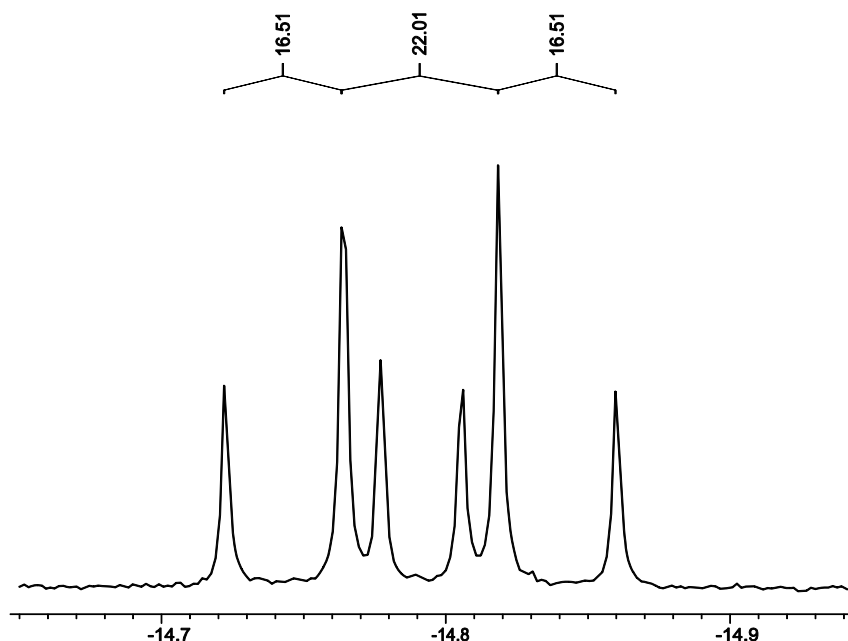


Abbildung 16: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **1f** in CD_2Cl_2 . Gezeigt ist das Signal des verbrückenden Hydridoliganden.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **1e** und **1f**.

	1e ^[a]	1f ^[a]
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	290.1 (t, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$) $^2J_{\text{P,P}} = 143.2$ 87.9 (d, $\mu\text{-dppa}$) $^2J_{\text{P,P}} = 143.2$	283.5 (t, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$) $^2J_{\text{P,P}} = 142.2$ 108.1 (d, $\mu\text{-dpppra}$) $^2J_{\text{P,P}} = 142.2$
^1H	7.61–7.30 (m, Ph) 4.68 (m, br, NH)	7.67–7.37 (m, Ph) 3.63 (m, NCH_2) 2.78 (m, $\text{-CH}_2\text{CH}_3$) 0.13 (t, $\text{-CH}_2\text{CH}_3$) $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$
	1.46, 1.35 (d, ^tBu) $^3J_{\text{P,H}} = 14.5, 14.5$ –14.48 (m, $\mu\text{-H}$)	1.31, 1.26 (d, ^tBu) $^3J_{\text{P,H}} = 14.1, 14.1$ –14.79 (dt, $\mu\text{-H}$) $^2J_{\text{P,H}} = 22.0, 16.5$

^[a] in CD_2Cl_2

2.3.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**1g**)

Die Umsetzung von Rutheniumdodecacarbonyl in analoger Weise mit Di-*tert.*-butylphosphan und anschließend mit Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin (dpppha) liefert $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**1g**) als weinrotes Pulver in 73 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung luftempfindlich. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **1g** in Dichlormethan entstehen über Nacht violette, stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**1g**). Das Molekül besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dpppha-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

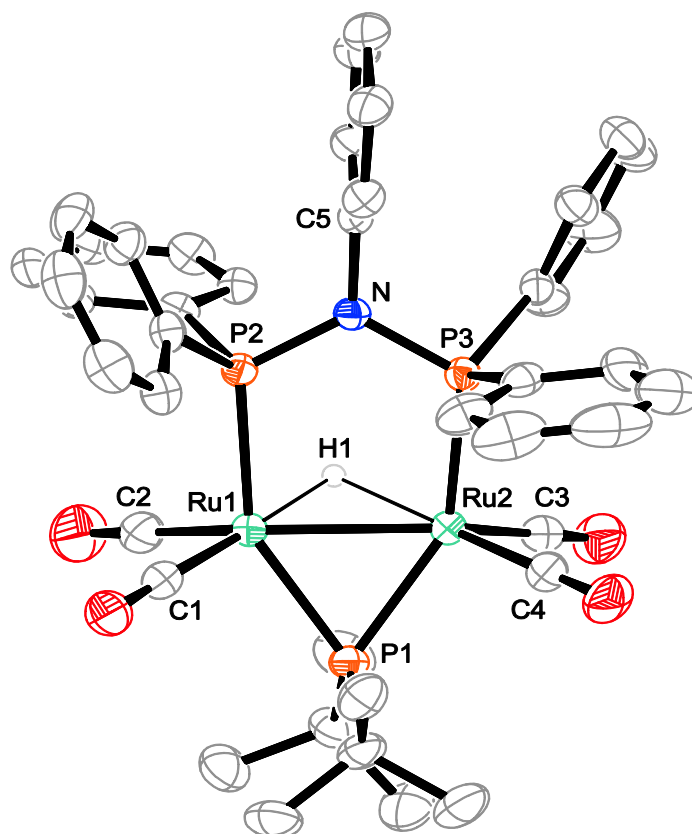


Abbildung 17: ORTEP-Darstellung von **1g**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.660(1), Ru1–H1 1.83(2), Ru2–H1 1.87(2), Ru1–C1 1.859(4), Ru1–C2 1.891(5), Ru2–C3 1.890(4), Ru2–C4 1.852(4), Ru1–P1 2.328(1), Ru2–P1 2.326(1), Ru1–P2 2.341(1), Ru2–P3 2.334(1), P2–N 1.714(3), P3–N 1.723(3), N–C5 1.450(4), Ru1–H1–Ru2 91.7(15), Ru1–P1–Ru2 69.73(4), P2–N–P3 120.08(16). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N–C5: 0.026(3) Å (N).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalaar für den Phosphanido- und den Bisphosphanliganden auf (siehe Tabelle 5). Im ^1H -NMR-Spektrum sind die fünf Phenylgruppen

als Multipllett und die beiden *tert.*-Butylgruppen jeweils als Dublett zu erkennen. Das Signal des verbrückenden, hydridischen Wasserstoffatoms spaltet zu einem Dublett von Triplets auf (siehe Tabelle 5).

2.3.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**1h**)

Wird Rutheniumdodecacarbonyl in analoger Weise mit Di-*tert.*-butylphosphan und anschließend mit Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza) umgesetzt, erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**1h**) als weinrotes Pulver in 65 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung luftempfindlich. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **1h** in Dichlormethan entstehen über Nacht violette, stäbchenförmige Kristalle.

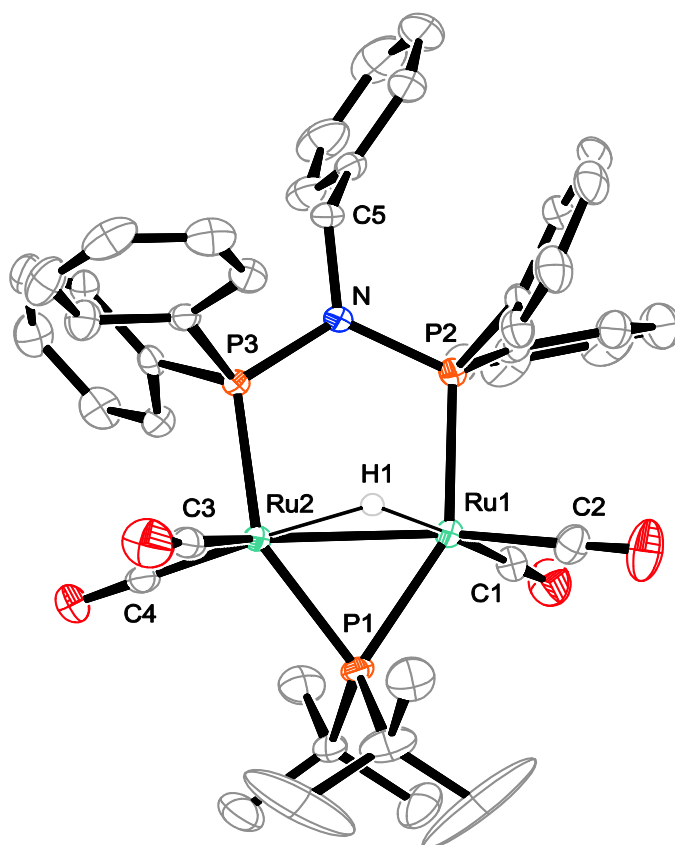


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung von **1h**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.652(1), Ru1–H1 1.80(3), Ru2–H1 1.80(3), Ru1–C1 1.870(3), Ru1–C2 1.890(3), Ru2–C3 1.893(3), Ru2–C4 1.873(3), Ru1–P1 2.333(1), Ru2–P1 2.336(1), Ru1–P2 2.339(1), Ru2–P3 2.322(1), P2–N 1.716(2), P3–N 1.714(2), N–C5 1.494(4), Ru1–H1–Ru2 95.2(20), Ru1–P1–Ru2 69.21(2), P2–N–P3 118.27(11). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N–C5: 0.105(2) Å (N).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$. Das Molekül besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppbza-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für den Phosphanido- und den Bisphosphanliganden auf (siehe Tabelle 5). Im ^1H -NMR-Spektrum sind die fünf Phenylgruppen als Multiplett, die *tert.*-Butylgruppen als Singulett und CH_2 -Gruppe als Triplett zu erkennen. Das Signal des verbrückenden, hydridischen Wasserstoffatoms spaltet zu einem Dublett von Triplets auf (siehe Tabelle 5).

2.3.5 $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xddpa})]$ (**1i**)

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten des Intermediats $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2]$ mit einem Äquivalent *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin (xdppa) in siedendem Aceton führt nach 4 Stunden zur weinroten Verbindung $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xddpa})]$ (**1i**). **1i** ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung luftempfindlich. Alle durchgeführten Versuche, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, blieben erfolglos. Die Struktur kann jedoch aus den spektroskopischen Untersuchungen abgeleitet werden.

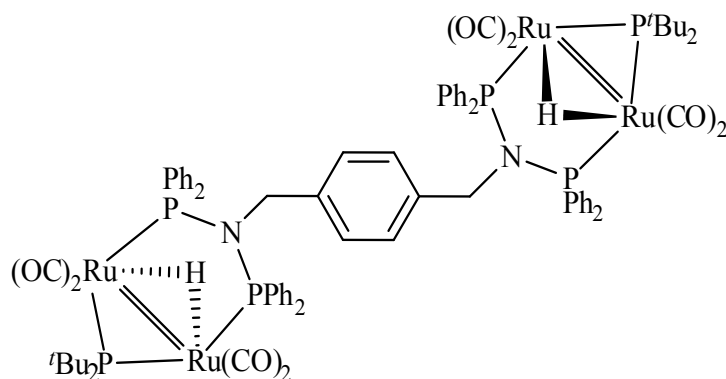


Abbildung 19: Angenommene Strukturformel von **1i**.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für den Phosphanido- und den Bisphosphanoliganden auf (siehe Tabelle 5). Sowohl an den Verschiebungen als auch an den Kopplungskonstanten erkennt man die strukturelle Ähnlichkeit zu **1h**. Dies spiegelt sich auch im ^1H -NMR-Spektrum wieder, wobei hier die Signale breiter sind und somit nur bei den Protonen der CH_2 -Gruppe eine Kopplungskonstante ermittelbar ist.

Tabelle 5: NMR-Verschiebungen (δ /ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **1g–i**.

	1g ^[a]	1h ^[a]	1i ^[a]
³¹ P { ¹ H}	286.3 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 144.7	279.4 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 144.4	279.8 (t, μ -P ^t Bu ₂) ² J _{P,P} = 143.2
	110.9 (d, μ -dpppha) ² J _{P,P} = 144.7	111.6 (d, μ -dppbza) ² J _{P,P} = 144.4	111.9 (d, μ -xdppa) ² J _{P,P} = 143.2
¹ H	5.57–7.29 (m, Ph) 6.88–5.89 (m, NC ₆ H ₅)	7.68–7.30 (m, Ph) 7.33–6.66 (m, CH ₂ C ₆ H ₅)	7.54–7.25 (m, Ph)
		4.34 (t, CH ₂) ³ J _{P,H} = 7.3 Hz	4.02 (t, CH ₂) ³ J _{P,H} = 7.1 Hz
	1.37, 1.32 (d, ^t Bu) ³ J _{P,H} = 14.1, 14.1	1.39 (d, ^t Bu) ³ J _{P,H} = 14.5	1.40–1.19 (m, ^t Bu)
	–14.45 (dt, μ -H) ² J _{P,H} = 21.8, 16.2	–14.72 (dt, μ -H) ² J _{P,H} = 22.1, 16.2	–14.78 (m, μ -H)

^[a] in CD₂Cl₂

In Tabelle 6 sind die IR-Banden der Carbonylgruppen der synthetisierten Komplexe **1e–i** aufgelistet.

Tabelle 6: IR-Banden der Carbonylschwingungen der Verbindungen **1e–i**.

	1e	1f	1g	1h	1i
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	1963 st	1994 st	1994 st	1988 st	1974 st
	1923 sst	1971 sst	1972 sst	1971 sst	1928 st
	1889 sst	1928 sst	1932 sst	1926 sst	
	1861 sst	1916 st	1922 st	1893 st	

2.4 Hyponitritokomplexe

Böttcher *et al.* beschreiben die ungewöhnliche Reaktion der koordinativ ungesättigten Verbindung **1a** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid unter Ausbildung eines *trans*-Hyponitritokomplexes.^[22] Das radikalische NO muss demnach eine reduktive Dimerisierung durchlaufen um den Hyponitritoliganden zu bilden. Diese Reaktion sollte mit den neuen koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexen **1b–i** bestätigt bzw. besser verstanden werden. Die Synthese der neuen Hyponitritokomplexe **2a–g** erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden koordinativ ungesättigten Dirutheniumkomplexe **1a–h** in Toluol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Überschuss Stickstoffmonoxid.^[47]

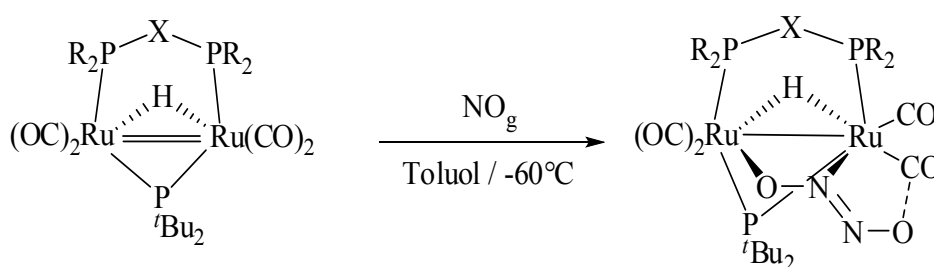


Abbildung 20: Reaktionsschema der Synthese der Hyponitritokomplexe **2a–g**.

Die Versuchsbedingungen (Kälte, aromatisches Lösungsmittel) begünstigen eine Dimerisierung des Stickstoffmonoxids zu N_2O_2 .^[1, 18, 48] Die beiden Rutheniumatome werden im Laufe der Reaktion von der formalen Oxidationsstufe +I auf +II oxidiert, das Distickstoffdioxid wird zum Hyponitrit reduziert.

2.4.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2a**)

Die Reaktion von **1a** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt nach 10 min zur orangenen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ in einer Ausbeute von 87 %. **2a** ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Im festen Zustand ist die Verbindung für mehrere Stunden an Luft stabil. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **2a** in Dichlormethan erhält man über Nacht orange Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2a**). Das Molekül besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen *trans*-Hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

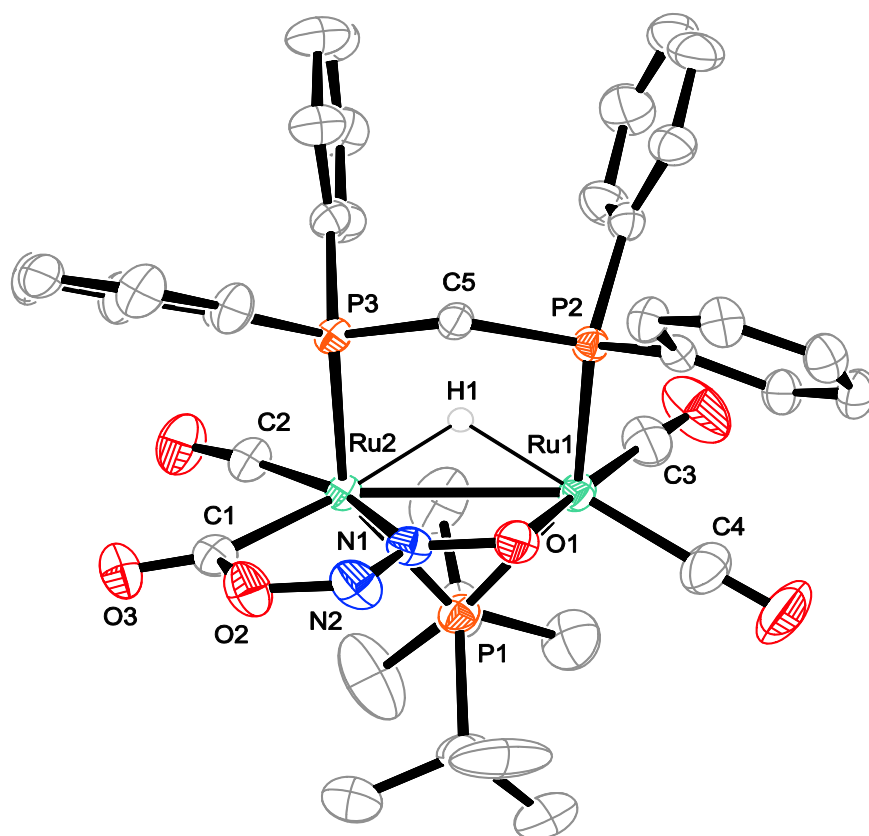


Abbildung 21: ORTEP-Darstellung von **2a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8766(3), Ru1–H1 1.79(2), Ru2–H1 1.81(3), Ru1–O1 2.121(2), Ru2–N1 2.014(2), O1–N1 1.330(3), N1–N2 1.266(4), N2–O2 1.371(3), O2–C1 1.587(3), C1–O3 1.195(3), Ru2–C1 1.983(3), Ru2–C2 1.883(2), Ru1–C3 1.868(4), Ru1–C4 1.907(4), Ru1–P1 2.4191(8), Ru2–P1 2.3996(8), Ru1–P2 2.3962(8), Ru2–P3 2.3380(8), P2–C5 1.854(3), P3–C5 1.844(3), Ru1–P1–Ru2 73.31(2), Ru1–H1–Ru2 106.1(15), Ru2–C1–O3 142.9(2), Ru2–C1–O2 108.65(15), P2–C5–P3 118.89(15).

Interessanterweise kann man in der Kristallstruktur eine Annäherung des freien Sauerstoffatoms des Hyponitrits an ein Carbonylkohlenstoffatom beobachten. Dies kann als intramolekularer Angriff des Hyponitrits auf die Carbonylgruppe analog einer Hieberschen Basenreaktion^[49] betrachtet werden. Der Abstand zwischen C1 und O2 ist mit 159 pm nur wenig länger als eine C-O-Einfachbindung.^[50] Diese Annäherung geht mit einer Aufweitung der Bindungen zwischen Ru2 und C1, sowie zwischen C1 und O3 einher. Dieser Effekt kann auch im IR-Spektrum beobachtet werden. Die Bande für die betroffene C-O-Streckschwingung wird um etwa 250 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (siehe Tabelle 8).

Dieser enge Kontakt zwischen dem Hyponitritosauerstoffatom und dem Carbonylkohlenstoffatom konnte in der von Böttcher *et al.* publizierten Struktur der Verbindung **2a** nicht gefunden werden. Zwar tritt auf bei ihm eine Annäherung des Hyponitrits an die Carbonylgruppe auf, diese ist jedoch mit 2.06–2.24 Å deutlich länger als eine Bindung und wird von ihm als weitreichende Wechselwirkung beschrieben.^[22]

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Vergleich zum Edukt **1a** drei Signale. Für die nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratome des dppm-Liganden, sowie für den Phosphanidoliganden wird jeweils ein Dublett von Dubletts beobachtet, erzeugt durch die unterschiedlichen Kopplungen der Phosphoratome untereinander (siehe Tabelle 7). Das ^1H -NMR-Spektrum weist größtenteils dieselben Signale wie **1a** auf. Eine Ausnahme bilden die *tert.*-Butylgruppen, für die bei **2a** nur ein Signal zu erkennen ist.

2.4.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**2b**)

Die Reaktion von **1b** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach 10 min zu der orangen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ in einer Ausbeute von 47 %. **2b** ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Im festen Zustand ist die Verbindung an Luft kurze Zeit stabil. Im Laufe dieser Arbeit ist es nicht gelungen, geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment zu erhalten.

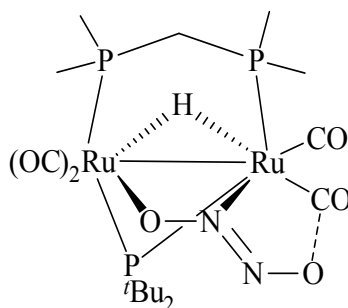


Abbildung 22: Strukturvorschlag für $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**2b**).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Vergleich zum Edukt drei Signale. Für die nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratome des dmpm-Liganden sowie für den Phosphanidoliganden sieht man jeweils ein Dublett von Dubletts, erzeugt durch die unterschiedlichen Kopplungen der Phosphoratome untereinander (siehe Tabelle 7). Ein weiterer Beweis für die Existenz der Hyponitritverbindung ist die zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene CO-Bande im IR-Spektrum (Tabelle 8). Dies weist auf eine intramolekulare Wechselwirkung des Hyponitrits mit einer Carbonylgruppe hin.

2.4.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**2c**)

Die Reaktion von **1c** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach 10 min zu der orangen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ in einer Ausbeute von 39 %. **2c** ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Im festen Zustand ist die

Verbindung an Luft kurze Zeit stabil. Im Laufe dieser Arbeit ist es nicht gelungen, geeignete Einkristalle für ein Röntgenbeugungsexperiment zu erhalten.

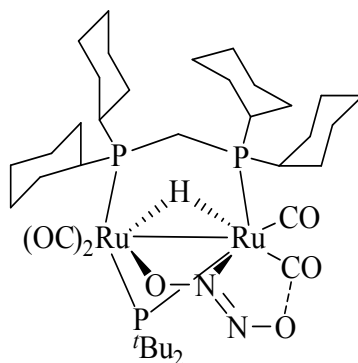


Abbildung 23: Strukturvorschlag für $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcpm})]$ (**2c**).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Vergleich zum Edukt drei Signale. Für die nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratome des dcpm-Liganden, sowie für den Phosphanidoliganden sieht man jeweils ein Dublett von Dubletts, erzeugt durch die unterschiedlichen Kopplungen der Phosphoratome untereinander (siehe Tabelle 7). Das ^1H -Spektrum weist größtenteils dieselben Signale wie **1c** auf. Ein weiterer Hinweis für die Existenz der Hyponitritoverbindung ist die zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene CO-Bande im IR-Spektrum (Tabelle 8). Dies weist auf eine intramolekulare Wechselwirkung des Hyponitrits mit einer Carbonylgruppe hin.

2.4.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**2d**)

Die Reaktion von **1d** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei -60°C führt nach 10 min zu der orangenen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ in einer Ausbeute von 84 %. Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur erhält man über Nacht orangefarbene Kristallblöcke. Die Kristalle sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. An Luft kann man die kristalline Substanz mehrere Stunden aufbewahren ohne Zersetzung zu beobachten. **2d** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ und ein Molekül Toluol. **2d** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen *trans*-Hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

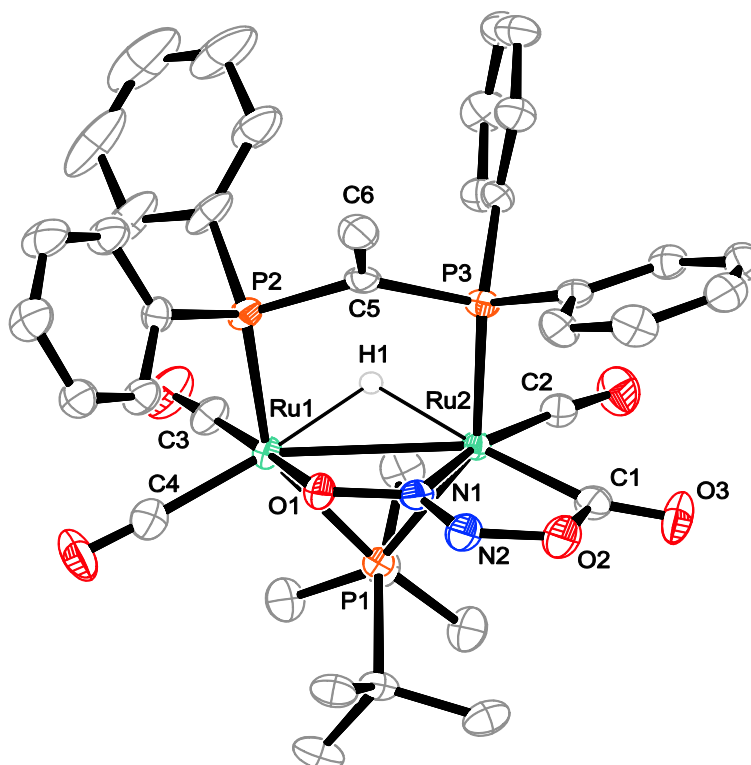


Abbildung 24: ORTEP-Darstellung von **2d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8520(3), Ru1–H1 1.79(3), Ru2–H1 1.81(3), Ru1–O1 2.153 (2), Ru2–N1 2.020(2) , O1–N1 1.330(3), N1–N2 1.267(3), N2–O2 1.378(3), O2–C1 1.599(4), C1–O3 1.172(4), Ru2–C1 1.989(3) , Ru2–C2 1.879(3), Ru1–C3 1.851(3), Ru1–C4 1.917(3), Ru1–P1 2.4053(7), Ru2–P1 2.4139(7), Ru1–P2 2.3754(7), Ru2–P3 2.3456(7), P2–C5 1.862(3), P3–C5 1.847(3), C5–C6 1.330(4), Ru1–P1–Ru2 72.57(2), Ru1–H1–Ru2 104.8(18), Ru2–C1–O3 143.9(3), Ru2–C1–O2 107.96(17), P2–C5–P3 120.88(17).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Vergleich zum Edukt drei Signale. Für die nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratome des dppen-Liganden, sowie für den Phosphanidoliganden sieht man jeweils ein Dublett von Dubletts, erzeugt durch die unterschiedlichen Kopplungen der Phosphoratome untereinander. In Tabelle 7 sind die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a–d** zusammengestellt.

Tabelle 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **2a–d**.

2a ^[a]	2b ^[b]	2c ^[b]	2d ^[b]
247.8 (dd, μ -P ^t Bu ₂)	236.9 (dd, μ -P ^t Bu ₂)	248.7 (dd, μ -P ^t Bu ₂)	232.9(dd, μ -P ^t Bu ₂)
$^2J_{\text{P,P}} = 177.4, 162.6$	$^2J_{\text{P,P}} = 180.2, 159.0$	$^2J_{\text{P,P}} = 171.4, 157.3$	$^2J_{\text{P,P}} = 178.4, 160.8$
46.0 (dd, μ -dppm)	25.5 (dd, μ -dmpm)	62.4 (dd, μ -dcypm)	49.0 (dd, μ -dppen)
$^2J_{\text{P,P}} = 162.6, 72.1$	$^2J_{\text{P,P}} = 159.0, 70.1$	$^2J_{\text{P,P}} = 157.3, 51.7$	$^2J_{\text{P,P}} = 160.8, 125.6$
35.6 (dd, μ -dppm)	25.5 (dd, μ -dmpm)	62.4 (dd, μ -dcypm)	49.0 (dd, μ -dppen)
$^2J_{\text{P,P}} = 177.4, 72.1$	$^2J_{\text{P,P}} = 180.2, 70.1$	$^2J_{\text{P,P}} = 171.4, 51.7$	$^2J_{\text{P,P}} = 178.4, 125.6$

^[a] in CDCl₃, ^[b] in CD₂Cl₂

Ebenso wie die Verbindungen **2a–c** weist auch **2d** im IR-Spektrum eine neue Carbonylbande bei niedrigeren Wellenzahlen auf, welche durch den intramolekularen Angriff des Hyponitrits erklärt werden kann. In Tabelle 8 sind die entsprechenden Carbonyl-Streckschwingungen der Verbindungen **2a–d** aufgelistet.

Tabelle 8: IR-Banden der C-O-Streckschwingungen (in cm^{-1}) der Verbindungen **2a–d**.

	2a	2b	2c	2d
$\tilde{\nu}$ (CO)	2024 st	2021m	2014 st	2035 st
	1978 sst	1924 sst	1951 sst	1972 st
	1962 sst			1958 sst
$\tilde{\nu}$ (O \cdots CO)	1738 st	1660 schw	1739 m	1756 st

2.4.5 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**2e**)

Die Reaktion von **1f** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach 10 min zu der orangen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ in einer Ausbeute von 79 %. **2e** ist in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. Im festen Zustand ist die Verbindung an Luft nur kurze Zeit stabil. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **2e** in Dichlormethan erhält man über Nacht orangefarbene Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**2e**) und ein halbes Molekül Ethanol. **2e** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen *trans*-Hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dpppra-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

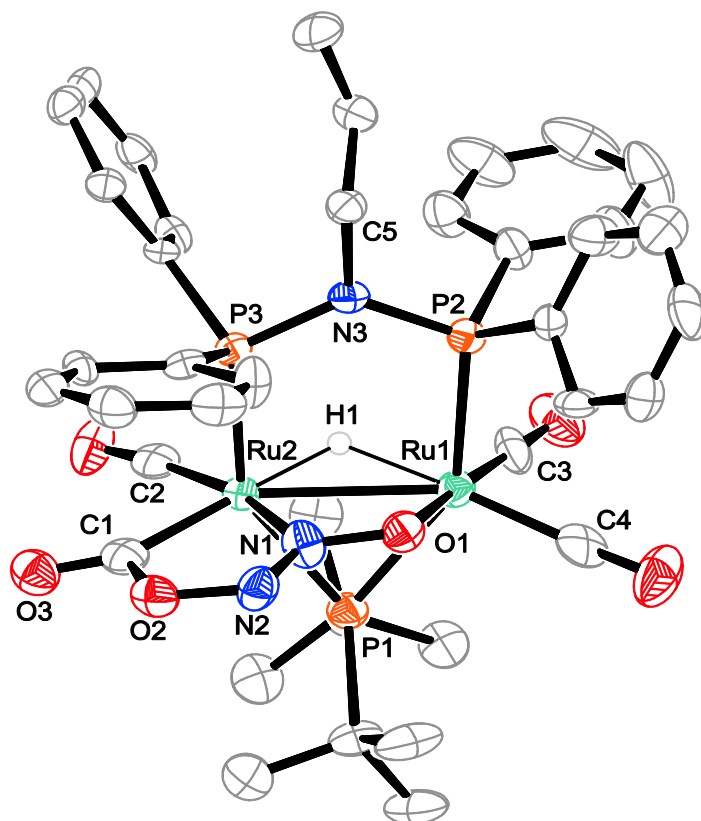


Abbildung 25: ORTEP-Darstellung von **2e**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8233(12), Ru1–H1 1.70(15), Ru2–H1 1.46(15), Ru1–O1 2.158(7), Ru2–N1 1.994(9), O1–N1 1.335(11), N1–N2 1.262(12), N2–O2 1.404(11), O2–C1 1.535(14), C1–O3 1.212(15), Ru2–C1 1.983(13), Ru2–C2 1.875(12), Ru1–C3 1.822(12), Ru1–C4 1.912(12), Ru1–P1 2.425(3), Ru1–P2 2.401(3), Ru1–P3 2.337(3), P2–N3 1.728(9), P3–N3 1.708(9), N3–C5 1.515(15), Ru1–P1–Ru2 71.60(9), Ru1–H1–Ru2 126(10), Ru2–C1–O3 140.2(9), Ru2–C1–O2 110.7(7), P2–N3–P3 128.0(5). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N3–C5: 0.017(7) Å (N3).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Vergleich zum Edukt drei Signale. Für die nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratome des dpppra-Liganden, sowie für den Phosphanidoliganden sieht man jeweils ein Dublett von Dubletts, erzeugt durch die unterschiedlichen Kopplungen der Phosphoratome untereinander (siehe Tabelle 9). Das ^1H -NMR-Spektrum weist größtenteils dieselben Signale wie **1f** auf. Wie bei den oben beschriebenen PCP-Komplexen ist auch bei **2e** ein sehr enger Kontakt zwischen O2 und C1 zu beobachten. Die damit eingehende Bindungsverlängerung der C-O Doppelbindung zwischen C1 und O3 ist sehr gut im IR-Spektrum zu sehen (CO-Streckschwingung bei 1730 cm^{-1} , Tabelle 10).

2.4.6 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppppha})]$ (**2f**)

Die Reaktion von **1g** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei -60 °C führt nach 10 min zu der orangen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppppha})]$ in einer Ausbeute von 20 %. **2f** ist gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Im festen Zustand ist die

Verbindung an Luft kurze Zeit stabil. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **2f** in Dichlormethan erhält man über Nacht orangefarbene Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ und ein halbes Molekül Ethanol. **2f** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen *trans*-Hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dpppha-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

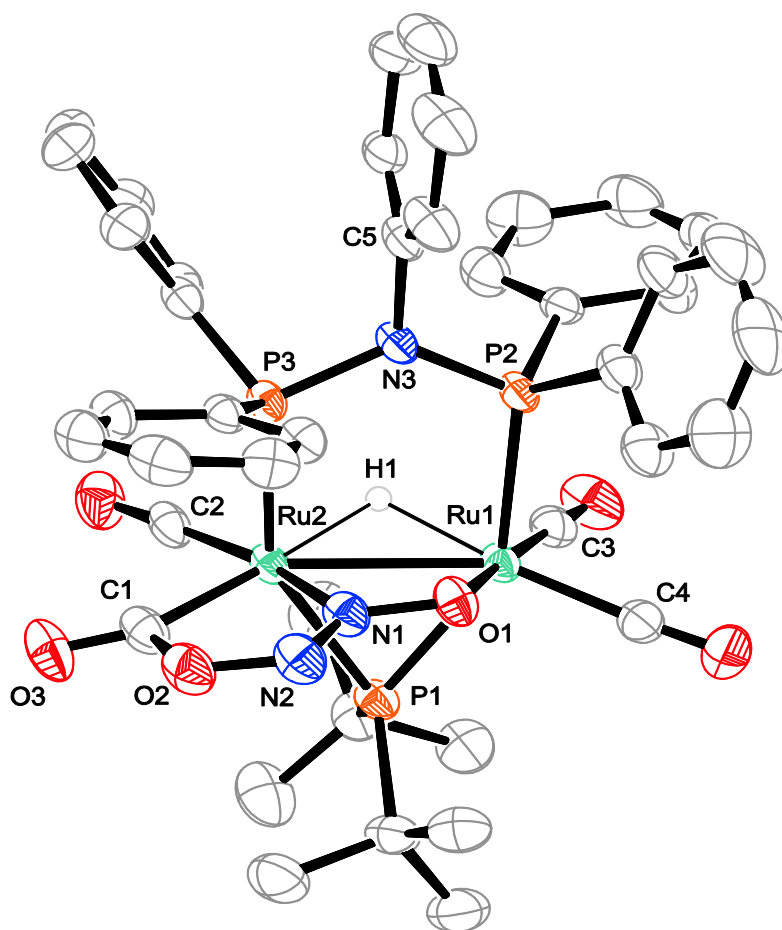


Abbildung 26: ORTEP-Darstellung von **2f**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8077(4), Ru1–H1 1.81(5), Ru2–H1 1.76(5), Ru1–O1 2.168(3), Ru2–N1 1.995(4), O1–N1 1.336(5), N1–N2 1.255(5), N2–O2 1.376(5), O2–C1 1.533(6), C1–O3 1.190(5), Ru2–C1 2.006(4), Ru2–C2 1.888(5), Ru1–C3 1.843(5), Ru1–C4 1.900(4), Ru1–P1 2.4298(10), Ru2–P1 2.4224(11), Ru1–P2 2.3639(10), Ru2–P3 2.3573(10), P2–N3 1.714(3), P3–N3 1.746(3), N3–C5 1.476(5), Ru1–P1–Ru2 70.71(3), Ru1–H1–Ru2 104.0(33), Ru2–C1–O3 141.2(4), Ru2–C1–O2 109.0(3), P2–N3–P3 127.30(19). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N3–C5: 0.015(3) Å (N3).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Gegensatz zu **1g** drei Signale. Für die nun nicht mehr äquivalenten Phosphoratome des dpppha-Liganden, sowie für den Phosphanidoliganden ist jeweils ein Dublett von Dubletts zu beobachten. Erzeugt wird diese Aufspaltung durch die

1H NMR spectrum of 1,3,5-trimethylbenzene (mesitylene) in CDCl₃. The spectrum shows a singlet at 7.1 ppm (3H) and a doublet at 2.3 ppm (6H). The x-axis is labeled with chemical shifts from -11.1 to -11.4 ppm. Above the spectrum, a tree diagram shows the splitting of the 6H signal into a doublet (24.0 Hz total width) with two 17.3 Hz branches, and each 17.3 Hz branch further splits into two 20.0 Hz branches.

Im IR-Spektrum ist zu erkennen, dass eine Bande der Carbonylgruppen bei niedrigeren Wellenzahlen als im Edukt auftaucht (siehe Tabelle 10). Dies weist auf die verlängerte Bindung zwischen C1 und O3 hin, welche durch den intramolekularen Angriff des Hyponitritoliganden auf die Carbonylgruppe verursacht wird.

Die Reaktion von **1h** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid in Toluol bei -60°C führt nach 10 min zu der orangen Verbindung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ in einer Ausbeute von 62 %. **2g** ist gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Im festen Zustand ist die Verbindung an Luft kurze Zeit stabil. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **2g** in Dichlormethan erhält man über Nacht orange Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ und ein Molekül Dichlormethan. **2g** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen *trans*-

Hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppbza-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

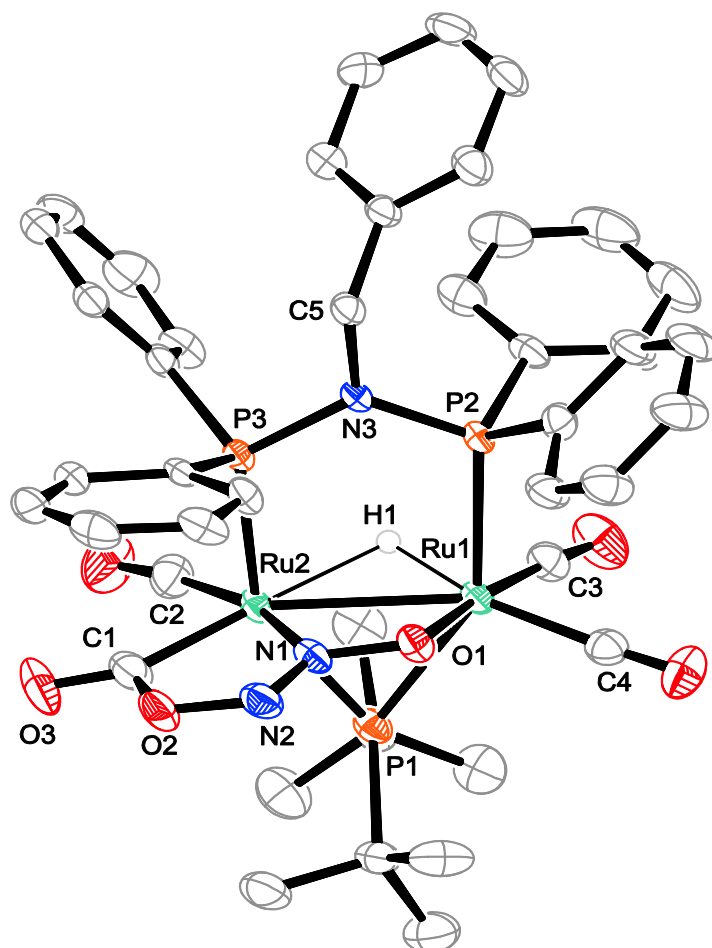


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung von **2g**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Außer dem verbrückenden sind keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8221(4), Ru1–H1 1.57(3), Ru2–H1 1.89(4), Ru1–O1 2.161(2), Ru2–N1 2.005(2), O1–N1 1.346(3), N1–N2 1.259(4), N2–O2 1.373(4), O2–C1 1.544(4), C1–O3 1.197(5), Ru2–C1 2.009(3), Ru2–C2 1.879(3), Ru1–C3 1.855(3), Ru1–C4 1.912(3), Ru1–P1 2.4381(8), Ru2–P1 2.4137(9), Ru1–P2 2.3728(8), Ru2–P3 2.3489(8), P2–N3 1.712(3), P3–N3 1.741(3), N3–C5 1.518(4), Ru1–P1–Ru2 71.13(2), Ru1–H1–Ru2 109.1(23), Ru2–C1–O3 140.7(3), Ru2–C1–O2 110.0(2), P2–N3–P3 126.16(15). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N3–C5: 0.054(2) Å (N3).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man im Gegensatz zum Edukt drei Signale. Für die nicht äquivalenten Phosphoratome des dppbza-Liganden, sowie für den Phosphanidoliganden ist jeweils ein Dublett von Dubletts zu beobachten. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2e–g** sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **2e–g**.

2e ^[a]	2f ^[a]	2g ^[a]
232.8 (dd, μ -P ^t Bu ₂)	237.6 (dd, μ -P ^t Bu ₂)	230.7 (dd, μ -P ^t Bu ₂)
$^2J_{\text{P,P}} = 191.0, 171.8$	$^2J_{\text{P,P}} = 192.5, 173.9$	$^2J_{\text{P,P}} = 191.3, 173.7$
118.1 (dd, μ -dpppra)	112.1 (dd, μ -dpppha)	117.5 (dd, μ -dppbza)
$^2J_{\text{P,P}} = 171.8, 114.9$	$^2J_{\text{P,P}} = 173.9, 121.4$	$^2J_{\text{P,P}} = 173.7, 113.9$
84.1 (dd, μ -dpppra)	92.4 (dd, μ -dpppha)	117.5 (dd, μ -dppbza)
$^2J_{\text{P,P}} = 191.0, 114.9$	$^2J_{\text{P,P}} = 192.5, 121.4$	$^2J_{\text{P,P}} = 191.3, 113.9$

^[a] in CD₂Cl₂

Wie bei allen bereits beschriebenen Hyponitritokomplexen ist auch bei **2g** eine Annäherung des Hyponitritoliganden an ein Carbonylkohlenstoffatom zu beobachten. Dieser Effekt ist auch im IR-Spektrum zu sehen. Die Verlängerung der C-O-Bindung macht sich dort mit einer Verschiebung der Bande zu niedrigeren Wellenzahlen bemerkbar. In Tabelle 10 sind die Signale der Carbonylgruppen der Verbindungen **2e–g** zusammengetragen.

Tabelle 10: IR-Banden der C-O Streckschwingungen (in cm⁻¹) der Verbindungen **2e–g**.

	2e	2f	2g
$\tilde{\nu}$ (CO)	2025 st	2024 st	2028 st
	1964 sst	1965 sst	1968 sst
$\tilde{\nu}$ (O··CO)	1730 st	1734 st	1728 st

2.5 Protonierung des Hyponitritoliganden

Umsetzungen der Hyponitritokomplexe **2a** und **2d** mit Tetrafluoroborsäure in Dichlormethan führen zu einer Protonierung des Hyponitritoliganden. Hierbei wird der oben beschriebene Kontakt zwischen dem Hyponitrito-Sauerstoffatom und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom gelöst. Es bilden sich kationische Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]\text{BF}_4$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **3a**, dppen **3b**).

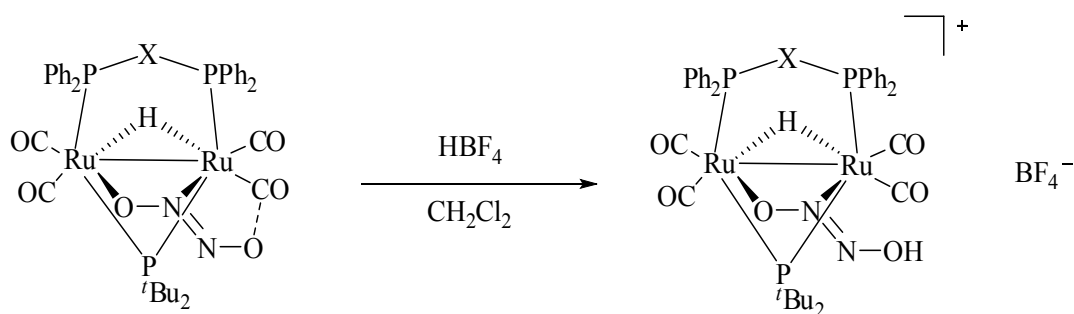


Abbildung 29: Allgemeine Reaktionsgleichung der Synthese von **3a** und **3b**.

2.5.1. $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**3a**)

Die Reaktion von **2a** mit HBF_4 in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt nach wenigen Minuten zu einer Aufhellung der gelben Reaktionslösung. Nach Aufarbeitung wird ein blass gelbes Pulver von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**3a**) erhalten. Die Verbindung ist in fester Form an Luft mehrere Stunden stabil. Die Kristallstruktur der Verbindung wurde von Böttcher *et al.* 2004 publiziert^[51].

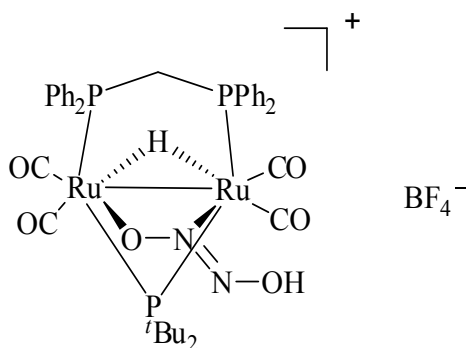


Abbildung 30: Strukturformel von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**3a**).

Die Verschiebungen und Kopplungen der Signale der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR Spektren stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

2.5.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**3b**)

Die Reaktion von **2d** mit HBF_4 in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt nach wenigen Minuten zu einer Aufhellung der gelben Reaktionslösung. Nach Aufarbeitung wird ein blass gelbes Pulver von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**3b**) erhalten. Die Verbindung ist in fester Form an Luft mehrere Stunden stabil. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **3b** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]^+$ und Tetrafluoroborat als Gegenion. **3b** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen *trans*-Hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Der Hyponitritoligand ist am Sauerstoffatom O2 protoniert. Die im Ausgangskomplex **2d** vorhandene Wechselwirkung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom C1 und O2 ist nicht mehr existent. Das Wasserstoffatom H2 bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Fluoratom des Gegenions aus.

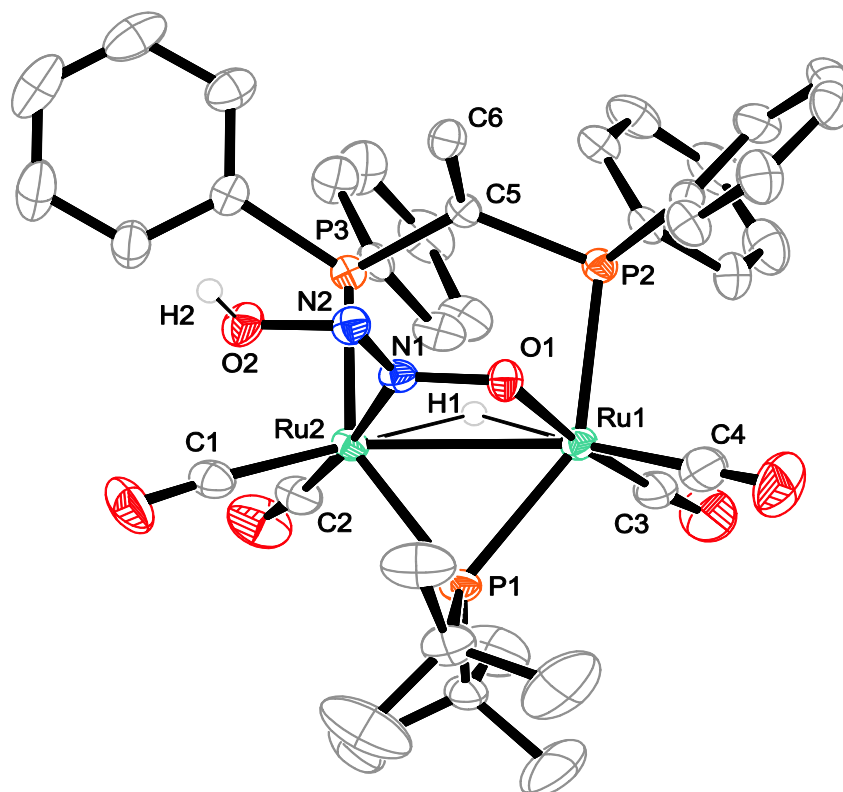


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung des Kations von **3b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es sind nur das verbrückende und das am Hyponitrit gebundene Wasserstoffatom abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8552(10), Ru1–H1 1.80(3), Ru2–H1 1.83(3), Ru1–O1 2.099(2), Ru2–N1 2.094(2), O1–N1 1.342(4), N1–N2 1.252(4), N2–O2 1.369(4), Ru2–C1 1.907(3), Ru2–C2 1.889(3), Ru1–C3 1.863(4), Ru1–C4 1.904(5), Ru1–P1 2.4127(11), Ru2–P1 2.4081(14), Ru1–P2 2.4161(12), Ru2–P3 2.4177(12), P2–C5 1.851(4), P3–C5 1.852(3), C5–C6 1.326(5), Ru1–P1–Ru2 72.63(3), Ru1–H1–Ru2 104.0(20), P2–C5–P3 118.97(18).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind drei Dubletts von Dubletts für die Phosphoratome zu sehen. Das ^1H -NMR-Spektrum weist alle zu erwartenden Signale für die aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome auf. Die olefinischen Protonen der CH_2 -Gruppe sind nicht äquivalent. Somit spalten die Signale jeweils zu einem Dublett von Dublett von Dublett auf. Das Signal für das verbrückende Wasserstoffatom zeigt sich im charakteristischen Hochfeldbereich mit den Kopplungen zu den drei Phosphoratomen (ddd).

2.6 Methylierung des Hyponitritoliganden

Umsetzungen der Hyponitritokomplexe **2a** und **2d** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Dichlormethan führen zu einem elektrophilen Angriff einer Methylgruppe auf den Hyponitritoliganden. Es bilden sich kationische Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{Me})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]\text{BF}_4$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **4a**, dppen **4b**). Der enge Kontakt des freien Sauerstoffatoms des Hyponitritoliganden zum Carbonylkohlenstoffatom wird hierbei aufgehoben.

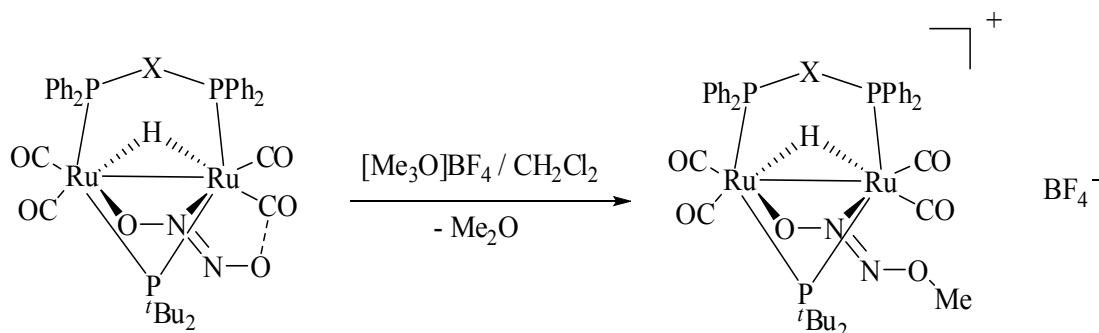


Abbildung 32: Allgemeine Reaktionsgleichung der Synthese von **4a** ($\text{X} = \text{CH}_2$) und **4b** ($\text{X} = \text{C}=\text{CH}_2$).

2.6.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**4a**)

Die Umsetzung von **2a** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in THF führt nach wenigen Minuten zur Methylierung des Hyponitritoliganden, was sich durch die Aufhellung der Reaktionslösung bemerkbar macht. Es entsteht $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**4a**) in 82 %iger Ausbeute. Die Kristallstruktur von **4a** wurde von Böttcher *et al.* aufgeklärt.^[51] Das nukleophile Sauerstoffatom des Hyponitritoliganden löst seinen engen Kontakt zum Carbonylkohlenstoffatom und bildet dafür eine Bindung zu einer Methylgruppe aus.

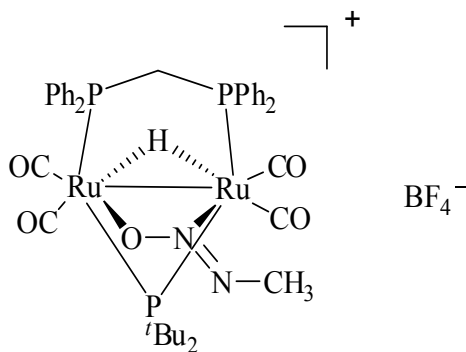


Abbildung 33: Strukturformel von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**4a**).

Die aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren, sowie die IR-Spektren stimmen mit den Angaben in der Literatur überein.^[51]

2.6.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**4b**)

Bei der Umsetzung von **2d** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in THF erkennt man nach wenigen Minuten eine Aufhellung der Reaktionslösung. Es entsteht $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**4b**) in einer Ausbeute von 82 %. Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich. In fester Form ist **4b** an Luft mehrere Tage stabil. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **4b** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]^+$, das Anion Tetrafluoroborat und ein Molekül Methanol. **4b** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Methyl-*trans*-hyponitrito-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Die im Ausgangskomplex **2d** vorhandene Wechselwirkung zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom C5 und O2 ist nicht mehr existent. Im Kristall liegt der Methyl-*trans*-Hyponitritoligand fehlgeordnet vor. Das freie Ende, an dem auch die Methylgruppe gebunden ist, weist zu 70 % zu Ru2, und zu 30 % zu Ru1 hin. Auf die Abbildung der unterbesetzten Lage wurde in Abbildung 34 verzichtet.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist drei Dubletts von Dubletts auf. Für die verbrückende Di-*tert*-butyl-phosphanidogruppe erscheint das Signal im tiefen Feld bei 261.5 ppm. Die Signale der beiden Phosphoratome des dppen-Liganden sind bei 41.8 bzw. 34.4 ppm zu finden. Das ^1H -NMR-Spektrum weist alle zu erwartenden Signale der aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome auf. Die Protonen der CH_2 -Gruppe sind nicht äquivalent und spalten jeweils zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts auf (Abbildung 35). Für das verbrückende

Wasserstoffatom erkennt man im Spektrum dasselbe Aufspaltungsmuster (ddd), erzeugt durch die Kopplungen zu den drei unterschiedlichen Phosphoratomen.

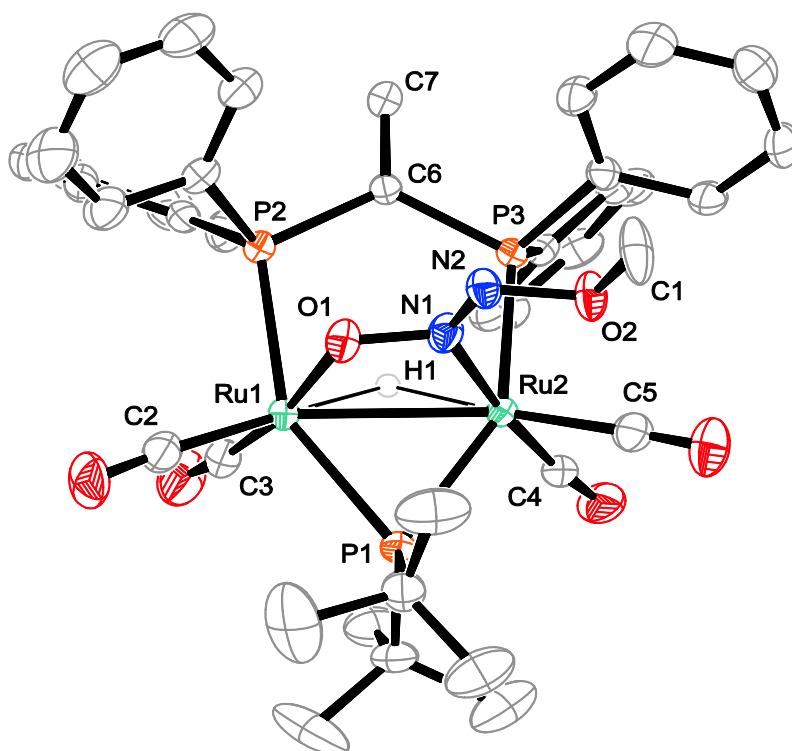


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung von **4b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Abgebildet ist nur die höher besetzte Splitlage. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es ist nur das verbrückende Wasserstoffatom abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.8232(5), Ru1–H1 1.76(3), Ru2–H1 1.76(3), Ru1–O1 2.098(3), Ru2–N1 2.119(3), O1–N1 1.332(4), N1–N2 1.266(5), N2–O2 1.390(6), O2–C1 1.459(13), Ru2–C4 1.872(4), Ru2–C5 1.926(4), Ru1–C2 1.903(4), Ru1–C3 1.874(4), Ru1–P1 2.4215(11), Ru2–P1 2.3986(9), Ru1–P2 2.4006(10), Ru2–P3 2.3775(10), P2–C6 1.860(3), P3–C6 1.859(4), C6–C7 1.322(5), Ru1–P1–Ru2 71.71(3), Ru1–H1–Ru2 105.3(19), P2–C6–P3 124.8(2).

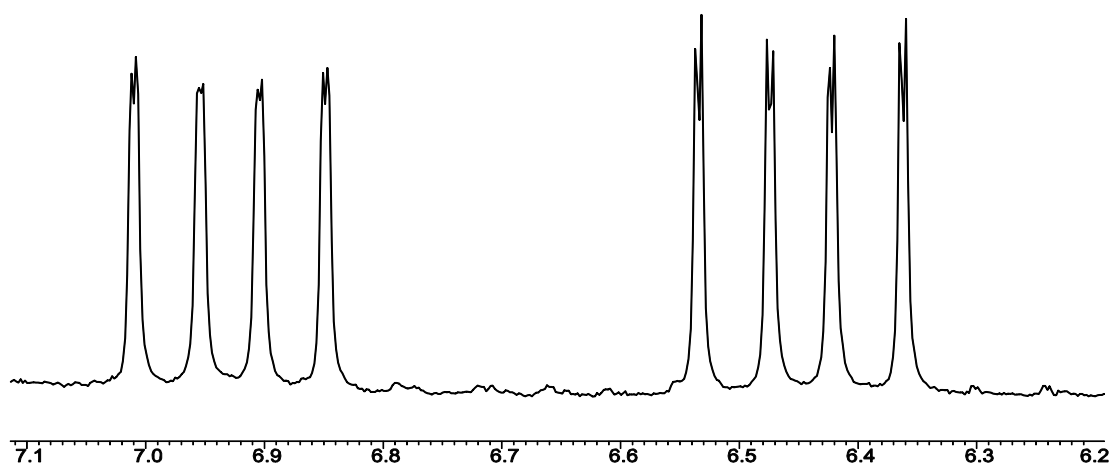


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR von **4b** in CD_2Cl_2 . Abgebildet sind die Signale der CH_2 -Gruppe.

2.7 Thermische Abspaltung des Hyponitritoliganden

2.7.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**5**)

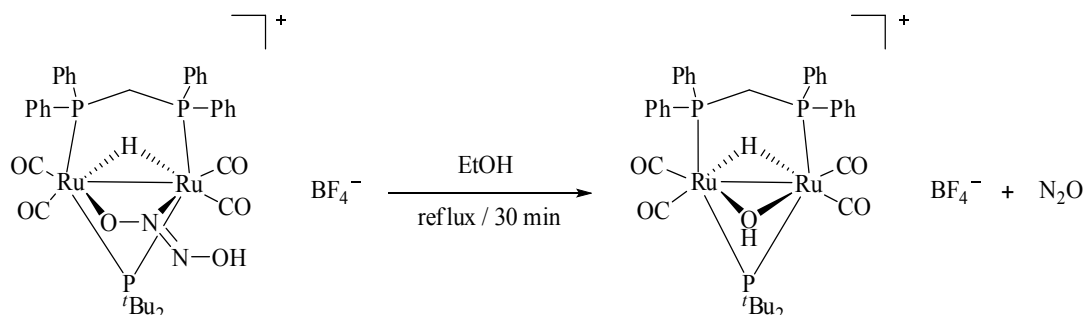


Abbildung 36: Reaktionsgleichung der Synthese von **5**.

Beim Erhitzen der Verbindung **3a** in protischen Lösungsmitteln bildet sich ein hydroxidoverbrückter Dirutheniumkomplex der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**5**) in einer Ausbeute von 86 %. Bei der Reaktion wird formal ein Molekül N_2O abgespalten. Dieses konnte jedoch mit den verwendeten analytischen Methoden nicht direkt nachgewiesen werden. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **5** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln an denen erstmals die Kristallstruktur bestimmt werden konnte.^[47] Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]^+$ und als Gegenion Tetrafluoroborat. **5** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Hydroxido-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Das an die Hydroxidobrücke gebundene Wasserstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Fluoratom des Gegenions aus.

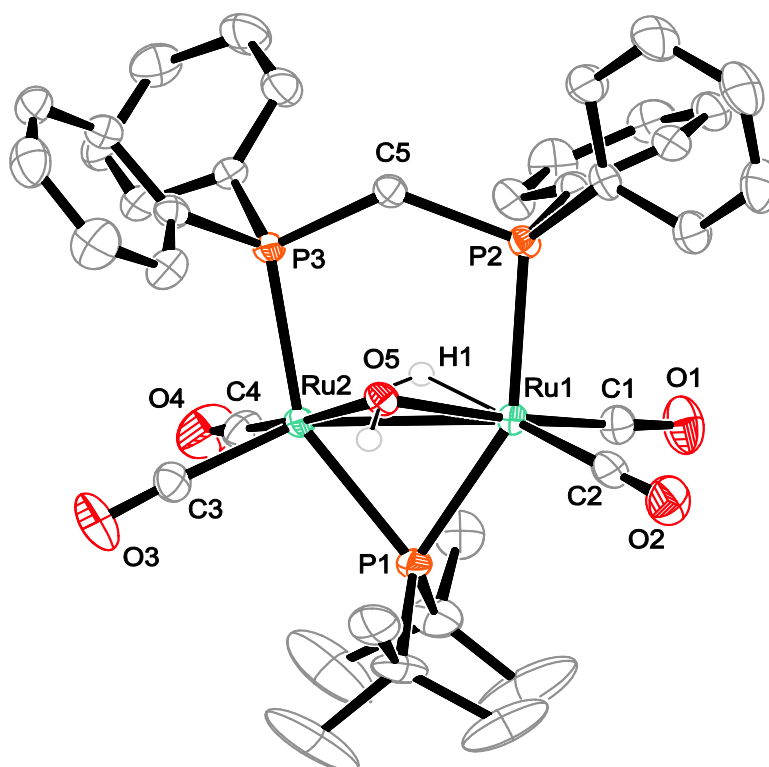


Abbildung 37: ORTEP-Darstellung von **5**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es ist nur das verbrückende und das Hydroxido-Wasserstoffatom abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7355(3), Ru1–H1 1.71(3), Ru2–H1 1.77(3), Ru1–C1 1.852(4), Ru1–C2 1.901(3), Ru2–C3 1.902(4), Ru2–C4 1.864(3), Ru1–P1 2.3863(8), Ru2–P1 2.3890(8), Ru1–P2 2.3908(8), Ru2–P3 2.3960(8), Ru1–O5 2.100(2), Ru2–O5 2.108(2), P2–C5 1.855(3), P3–C5 1.854(3), Ru1–H1–Ru2 103.7(16), Ru1–O5–Ru2 81.10(8), Ru1–P1–Ru2 69.90(2), P2–C5–P3 121.74(14).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR weist im Vergleich zum Edukt eine einfachere Signalaufspaltung auf (t und d) und deutet somit auf die Erhöhung der Symmetrie hin. Die in **5** äquivalenten Phosphoratome des dppm-Liganden weisen nun dieselben Kopplungskonstanten zur verbrückenden Phosphanidogruppe auf. Im ^1H -NMR erkennt man alle Signale der aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome. Die Hydroxidogruppe und das verbrückende Wasserstoffatom sind im Spektrum im charakteristischen hohen Feld zu beobachten (–0.04 bzw. –11.14 ppm).

2.7.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**6**)

Durch Zusatz von DBU zu einer Lösung von **5** in THF kann der Komplex deprotoniert werden. Wie bereits von Böttcher *et al.* beschrieben bildet sich $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**6**) in 81 %iger Ausbeute^[51].

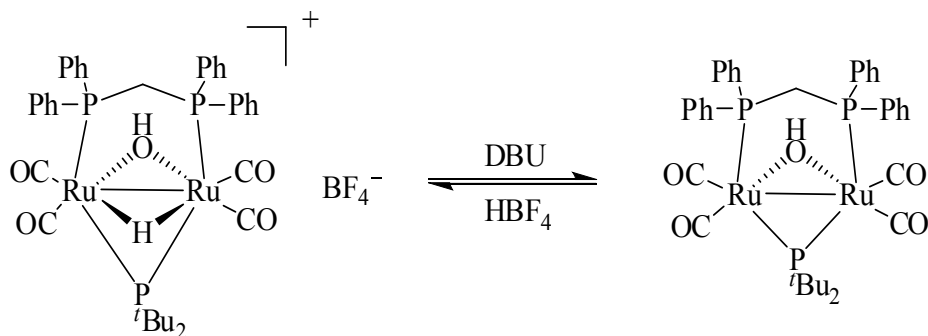


Abbildung 38: Reaktionsgleichung der Synthese von **6** und Rückreaktion.

Im Zuge dieser Arbeit gelang es erstmals eine Einkristallstrukturanalyse an dieser Verbindung durchzuführen (Abbildung 39).^[47]

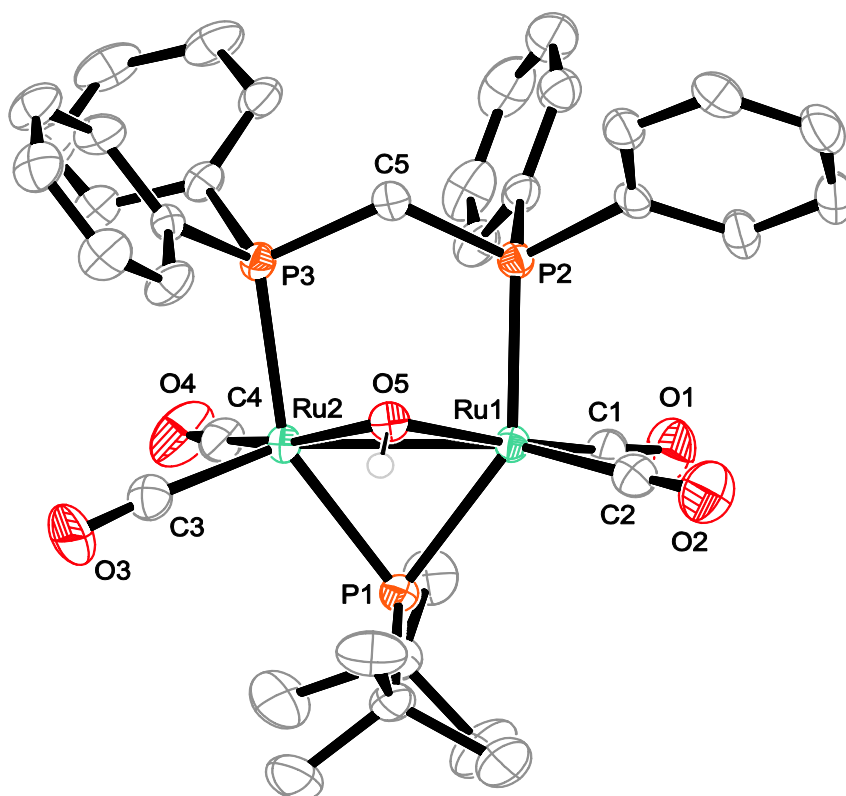


Abbildung 39: ORTEP-Darstellung von **6**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung von Wasserstoffatomen wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7259(4), Ru1–C1 1.849(4), Ru1–C2 1.900(3), Ru2–C3 1.900(3), Ru2–C4 1.844(3), Ru1–P1 2.3735(9), Ru2–P1 2.3608(7), Ru1–P2 2.3424(8), Ru2–P3 2.3658(8), Ru1–O5 2.126(2), Ru2–O5 2.118(2), P2–C5 1.845(3), P3–C5 1.847(3), Ru1–O5–Ru2 79.92(6), Ru1–P1–Ru2 70.31(2), P2–C5–P3 112.84(14).

Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **6** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexmolekül

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$. **6** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Hydroxido-, einen Phosphanido-, und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

Die von den gelösten Kristallen aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit den Angaben der Literatur überein. Durch Zugabe von Säuren, wie HBF_4 oder HCl , kann **5** wieder protoniert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird **6** als einzige Phosphor-enthaltende Verbindung beobachtet.

2.7.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\eta^3\text{-}\mu\text{-dppetO})]\text{BF}_4$ (**7**)

Beim Erhitzen der Verbindung **3b** in protischen Lösungsmitteln bildet sich innerhalb einer Stunde ein Dirutheniumkomplex der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\eta^3\text{-}\mu\text{-dppetO})]\text{BF}_4$ (**7**) in einer Ausbeute von 75 %. Bei der Reaktion wird formal ein Molekül Lachgas frei. Dieses konnte mit den in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden nicht direkt nachgewiesen werden.

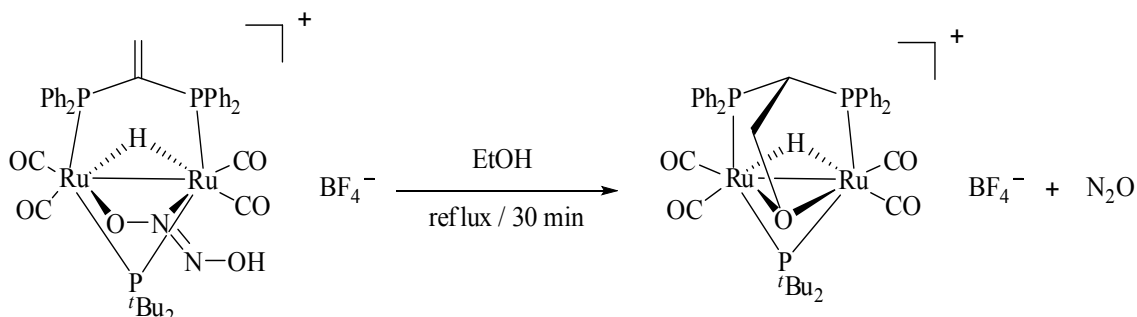


Abbildung 40: Reaktionsgleichung der Synthese von **7**.

Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **7** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das halbe Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppetO})]^+$ und das halbe Gegenion Tetrafluoroborat. **7** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen 2,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethanolato-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Wie aus der Struktur hervorgeht, addiert sich ein Hydroxidion in die Ethylengruppe des dppen-Liganden und bildet eine Ethanolato-Gruppe, die zwischen den Zentralatomen verbrückend koordiniert.

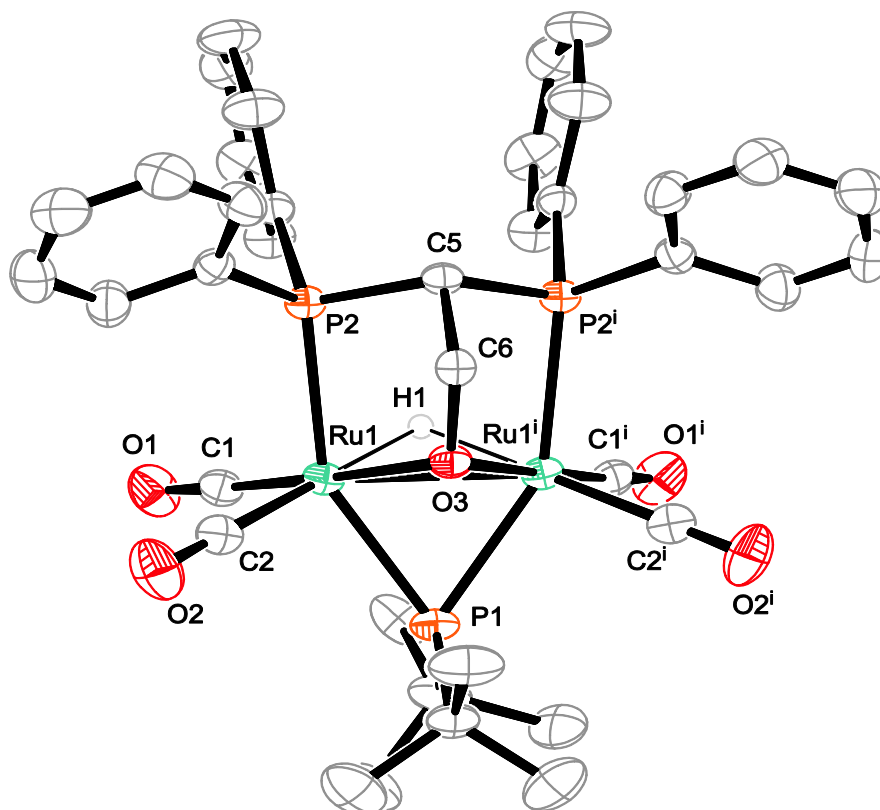


Abbildung 41: ORTEP-Darstellung von **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es ist nur das verbrückende Wasserstoffatom abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: $^i x, 3/2 - y, z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru1ⁱ 2.7315(9), Ru1–O3 2.114(2), Ru1–H1 1.81(2), Ru1–C1 1.870(3), Ru1–C2 1.891(3), Ru1–P1 2.3985(13), Ru1–P2 2.3666(11), P2–C5 1.856(2), C5–C6 1.540(5), C6–O3 1.434(5), Ru1–O3–Ru1ⁱ 80.49(9), Ru1–H1–Ru1ⁱ 98.0(18), Ru1–P1–Ru1ⁱ 69.42(3), P2–C5–P2ⁱ 117.5(2), C5–C6–O3 108.7(3).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR weist für die Phosphanidogruppe ein Triplett im tiefen Feld (208.9 ppm) und für das Bisphosphan ein Dublett bei 63.2 ppm auf. Dieses Muster ist typisch für Komplexe dieses Typs mit einer Spiegelebene im Molekül. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der aromatischen, hydridischen und Methyl-Wasserstoffatomen nun keine olefinische CH_2 -Gruppe mehr an. Dafür erkennt man bei 3.7 und 2.1 ppm neue Signale, welche die durch die elektrophile Addition des Hydroxids entstandenen CH_2 - und CH -Gruppen anzeigen.

2.8 NO-Komplexe durch Umsetzungen mit Nitrosoniumsalzen

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von Nitrosylverbrückten Komplexen des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$. Im Folgenden werden Reaktionen der koordinativ ungesättigten Verbindungen **1a** und **1e** mit Nitrosoniumsalzen ($[\text{NO}]\text{BF}_4$, $[\text{NO}]\text{PF}_6$, $[\text{NO}]\text{SbCl}_6$) vorgestellt. Die Reaktionen laufen unter Eiskühlung in Dichlormethan ab. Es entstehen kationische Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_n(\mu\text{-H})_{2-n}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]^+$ ($0 < n < 1$, $\text{L}_2 = \text{dppm}$, dppa) mit den entsprechenden Gegenionen.

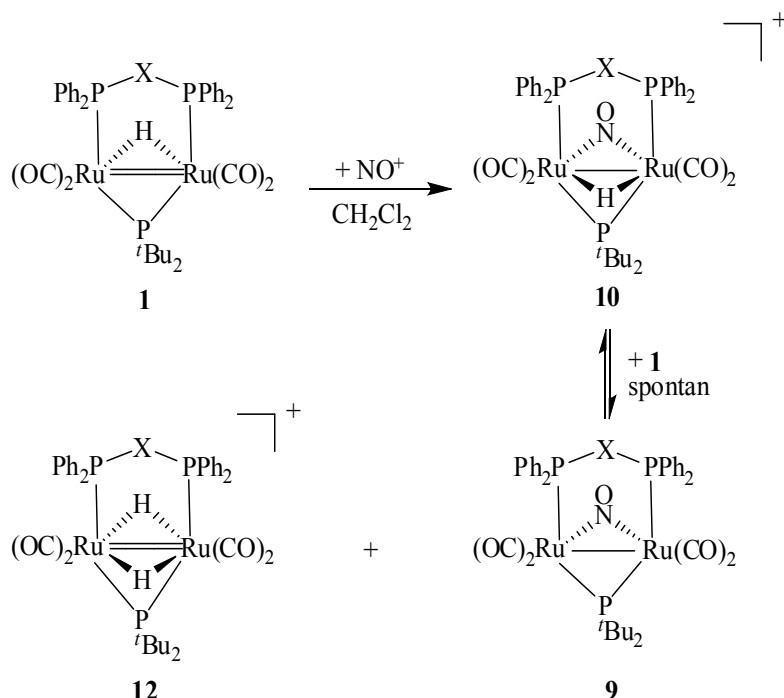


Abbildung 42: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Umsetzung von **1a** ($\text{X} = \text{CH}_2$) und **1e** ($\text{X} = \text{NH}$) mit NO^+ -Salzen.

Wie aus der angegebenen Reaktionsgleichung hervorgeht entstehen bei den Umsetzungen stets Gemische aus bis zu drei Produkten. Durch Kristallisationsversuche aus unpolaren Lösungsmitteln kokristallisieren die kationischen Komplexe (**10** und **12**) und bilden im Festkörper fehlgeordnete Strukturen aus (**8a** und **8b**).

2.8.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_{0.63}(\mu\text{-H})_{1.37}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{PF}_6$ (**8a**)

Umsetzungen von **1a** mit $[\text{NO}]\text{PF}_6$, $[\text{NO}]\text{BF}_4$ oder $[\text{NO}]\text{SbCl}_6$ in Dichlormethan führen nach wenigen Minuten zu einem Farbumschlag von violett nach gelb. NMR-Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen, dass stets Produktgemische, wie oben beschrieben, auftreten. Der Anteil am gewünschten Produkt **10** ist bei den Umsetzungen mit NO^+PF_6 am größten. Deshalb wird im Folgenden nur die Kristallstruktur des Produkts dieser Umsetzung (**8a**) beschrieben.

Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **8a** in Dichlormethan entstehen über Nacht hellgrüne Kristallplättchen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zweimal das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_n(\mu\text{-H})_{2-n}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]^+$ ($n = 0.5$), zweimal Hexafluorophosphat als Gegenion, sowie ein Molekül Dichlormethan und ein Molekül Diethylether. **8a** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Im Kristall liegen die Nitrosyl- und doppelt-Hydridoverbrückte Spezies aufeinander fehlgeordnet vor. Abbildung 43 zeigt beide Splitlagen nebeneinander.

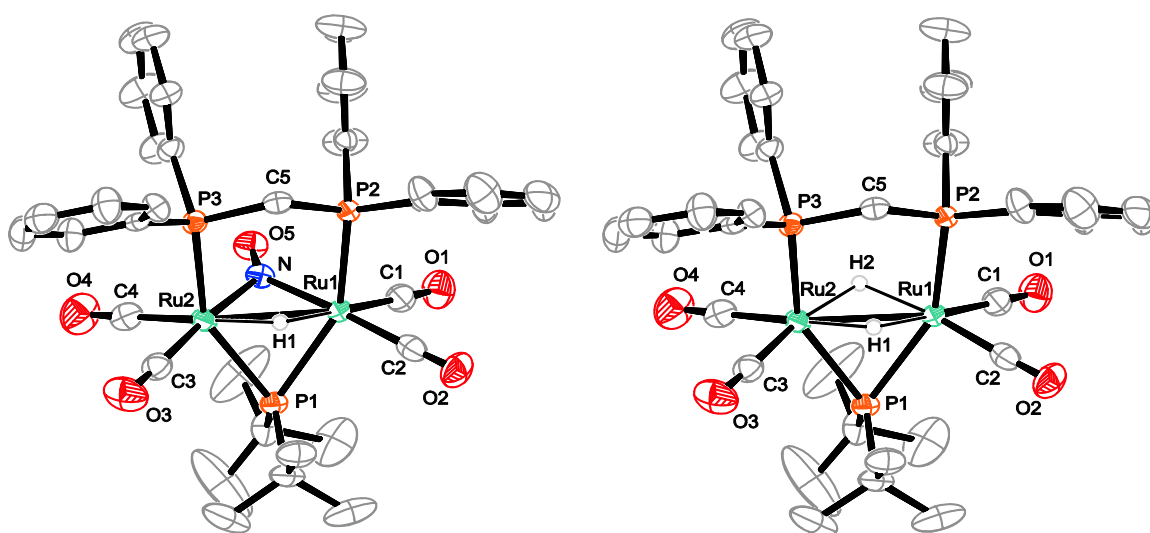


Abbildung 43: ORTEP-Darstellung von **8a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Links: Zu 65 % populierte Teillage. Rechts: Minderspezies mit einer Häufigkeit von 35 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7149(8), Ru1–N 2.031(10), Ru2–N 2.028(9), Ru1–H1 1.736(18), Ru2–H1 1.747(19), Ru1–H2 1.75(9), Ru2–H2 1.75(8), N–O5 1.223(12), Ru1–C1 1.874(6), Ru1–C2 1.931(6), Ru2–C3 1.902(6), Ru2–C4 1.876(6), Ru1–P1 2.4018(16), Ru2–P1 2.4076(16), Ru1–P2 2.3838(16), Ru2–P3 2.3908(16), P2–C5 1.837(6), P3–C5 1.838(6), Ru1–N–Ru2 84.0(4), Ru1–H1–Ru2 102.5(15), Ru1–H2–Ru2 102(6), Ru1–P1–Ru2 68.74(4), P2–C5–P3 115.0(3).

Die gelösten Kristalle zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR deutlich das Vorhandensein der beiden oben dargestellten Verbindungen (Abbildung 44). Das Verhältnis der Signalintensitäten stimmt mit dem Verhältnis der beiden Verbindungen aus dem Röntgenbeugungsexperiment überein.

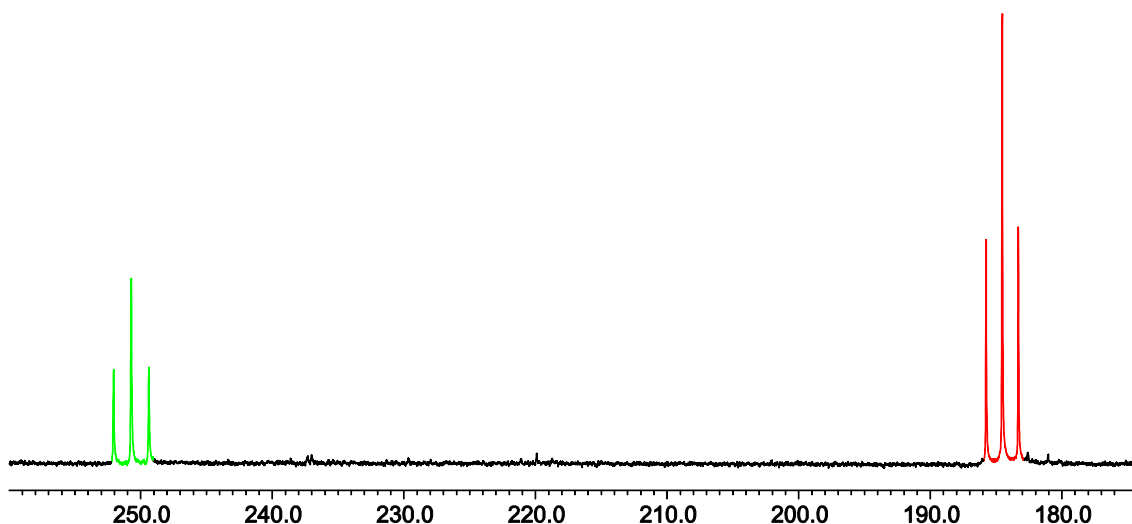


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von **8a**. Abgebildet sind die Signale der Phosphanido-Phosphoratome. Grün: Komplex **12**, rot Komplex **10**.

Wird ein Spektrum aus der Reaktionslösung aufgenommen, tritt ein zusätzliches Signal bei etwa 220 ppm auf. Dieses Signal wird durch den neutralen Komplex **9a** hervorgerufen, welcher bei der Reaktion entsteht, jedoch durch die Kristallisationsmethode dem Gemisch entzogen wird.

2.8.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_{0.24}(\mu\text{-H})_{1.76}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ (**8b**)

Wird **1e** mit NO^+ -Salzen umgesetzt, erhält man nach wenigen Minuten Rühren in Dichlormethan gelbe Lösungen. Diese enthalten stets ein Produktgemisch, wie in Abbildung 42 beschrieben. Die Umsetzung mit $[\text{NO}]\text{BF}_4$ ergibt den größten Anteil an NO-verbrückter Spezies. Somit wird im Folgenden nur die Kristallstruktur, der aus dieser Umsetzung resultierenden Spezies **8b**, beschrieben. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **8b** in Dichlormethan entstehen über Nacht hellgrüne Kristallplättchen. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_n(\mu\text{-H})_{2-n}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]^+$ ($n = 0.24$), Hexafluorophosphat als Gegenion, sowie ein Molekül Dichlormethan. **8b** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Im Kristall liegen die Nitrosyl- und doppelt-Hydridoverbrückte Spezies aufeinander fehlgeordnet vor. Abbildung 45 zeigt beide Splitlagen nebeneinander.

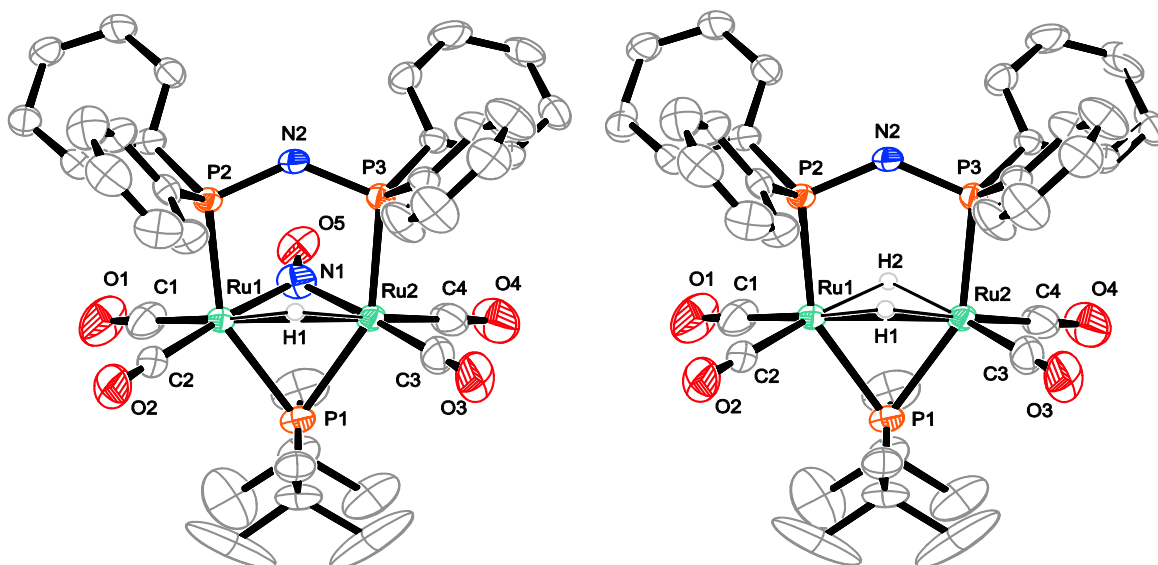


Abbildung 45: ORTEP-Darstellung von **8b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Links: Minderspezies mit einer Population von 24 %. Rechts: Hauptspezies zu 76 % besetzt. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.6520(11), Ru1–N1 1.919(19), Ru2–N1 1.914(19), Ru1–H1 1.92(3), Ru2–H1 1.90(3), Ru1–H2 1.91(9), Ru2–H2 1.91(9), N1–O5 1.18(2), Ru1–C1 1.891(5), Ru1–C2 1.892(5), Ru2–C3 1.891(6), Ru2–C4 1.882(5), Ru1–P1 2.3809(15), Ru2–P1 2.3787(14), Ru1–P2 2.3776(15), Ru2–P3 2.3754(14), P2–N2 1.686(4), P3–N2 1.679(4), Ru1–N1–Ru2 87.6(8), Ru1–H1–Ru2 88.0(17), Ru1–H2–Ru2 88(4), Ru1–P1–Ru2 67.72(3), P2–N2–P3 130.0(2).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist Signalaare für die beiden oben dargestellten Verbindungen mit den entsprechenden Intensitäten auf. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten entsprechen den Reinverbindungen **10d** und **12c**, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden. In der nicht aufgearbeiteten Reaktionslösung findet man zusätzlich ein Signalaar bei 224 und 77 ppm, das von Verbindung **9e** erzeugt wird.

2.9 NO-Komplexe durch Umsetzungen mit Diazald®

Um die nicht gewünschten Gleichgewichte (Abbildung 42), die bei den Umsetzungen mit Nitrosoniumsalzen auftreten zu umgehen, wurden andere Nitrosylierungsreagenzien, wie Tritylthionitrit (TTN) und *N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid (Diazald®) verwendet.^[52] Umsetzungen mit TTN lieferten zwar die gewünschten NO-verbrückten Komplexe, jedoch waren mehrere negative Begleitumstände zu verzeichnen. Einerseits treten bei Umsetzungen der koordinativ ungesättigten Verbindungen mit TTN stets mehrere Nebenprodukte auf, wodurch die Ausbeuten der gewünschten Produkte sehr klein werden. Andererseits lassen sich die auftretenden Abbauprodukte des TTN nur schwer von den Produkten trennen. Das Nitrosylierungsreagenz Diazald®, das in der Literatur hauptsächlich als Diazomethanprecursor beschrieben wird,^[53] verspricht jedoch gerade bei Reaktionen mit hydridischen Komplexen Erfolg.^[13, 14] Umsetzungen der koordinativ und elektronisch ungesättigten Verbindungen **1a–h** mit einem Überschuss Diazald® bei Raumtemperatur in Diethylether führen nach drei Tagen in guten Ausbeuten zu Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **9a**, dmpm **9b**, dcypm **9c**, dppen **9d**, dppa **9e**, dpppra **9f**, dpppha **9g**, dppbza **9h**).

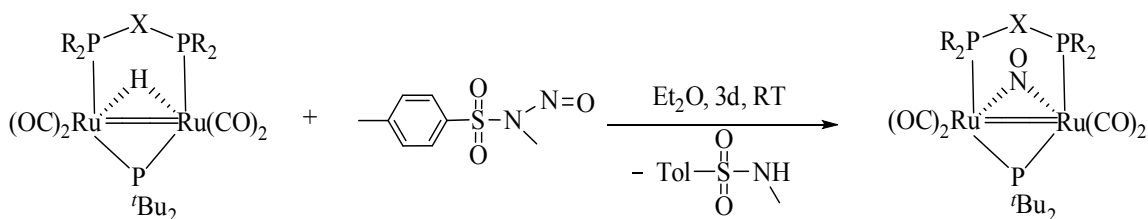


Abbildung 46: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Nitrosylierung mit Diazald®.

2.9.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**9a**)

Eine Lösung von **1a** in Diethylether wird mit einem fünffachen Überschuss Diazald® drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Das dunkelgrüne $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**9a**) wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung in 67 %iger Ausbeute erhalten.^[52] **9a** ist in einer Vielzahl von Lösungsmitteln sehr gut löslich. Nur in sehr polaren Lösungsmitteln, wie Wasser und Methanol ist eine eingeschränkte Löslichkeit zu beobachten. Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Komplexverbindungen ist **9a** an Luft beliebig lang lagerbar, ohne dass Anzeichen von Zersetzung zu beobachten wären. Durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer Lösung von **9a** in Aceton/Wasser entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$. **9a** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen

Phosphanido- und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

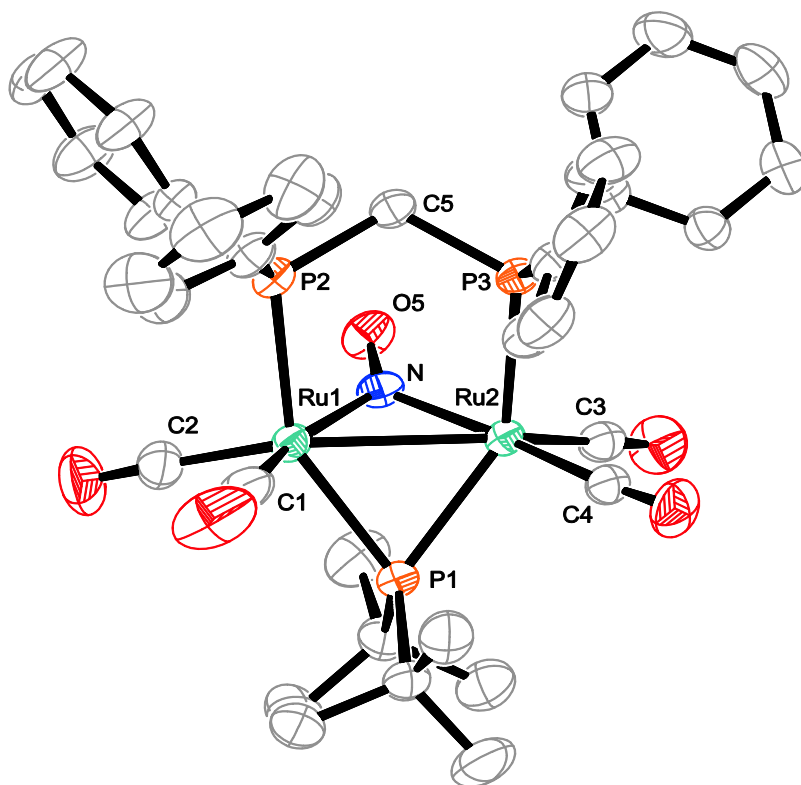


Abbildung 47: ORTEP-Darstellung von **9a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Auf die Abbildung von Wasserstoffatomen wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.768(1)–2.791(1), Ru1–N 1.991(2)–2.001(2), Ru2–N 1.990(2)–2.009(2), N–O5 1.219(3)–1.224(3), Ru1–C1 1.916(3)–1.927(3), Ru1–C2 1.885(3)–1.905(3), Ru2–C3 1.890(3)–1.898(3), Ru2–C4 1.907(3)–1.927(3), Ru1–P1 2.370(1)–2.384(1), Ru2–P1 2.367(1)–2.378(1), Ru1–P2 2.349(1)–2.401(1), Ru2–P3 2.327(1)–2.370(1), P2–C5 1.844(3)–1.850(3), P3–C5 1.843(3)–1.848(3), Ru1–N–Ru2 87.76(9)–88.83(9), Ru1–P1–Ru2 71.22(2)–72.06(2), P2–C5–P3 113.36(16)–116.53(14).

Die Signale des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (t und d, vgl. Tabelle 11) weisen auf den spiegelsymmetrischen Brückenliganden hin. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle zu erwartenden Signale erkennbar. Im hohen Feld ist kein Signal für ein verbrückendes Wasserstoffatom zu erkennen. Die signifikanten Banden des IR-Spektrums sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

2.9.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**9b**)

Durch fünftägiges Rühren von **1b** mit einem Überschuss Diazald[®] in Diethylether entsteht das dunkelgrüne Produkt $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**9b**) in einer Ausbeute von 75 %. Außer in Wasser ist die Verbindung in vielen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich. An Luft ist das Produkt unbegrenzte Zeit stabil. Durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer

Lösung von **9b** in Aceton/Wasser entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$. **9b** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido- und einen dmpm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

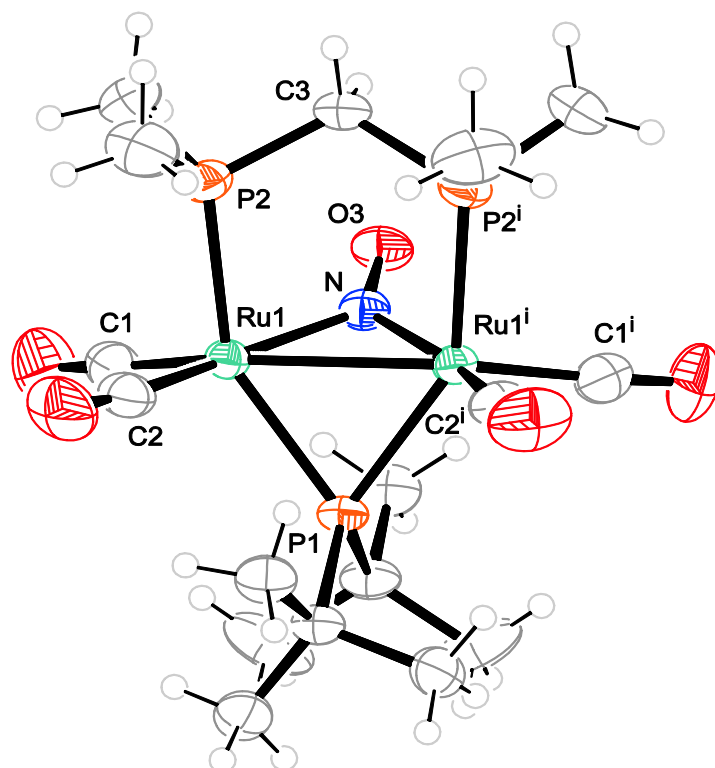


Abbildung 48: ORTEP-Darstellung von **9b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2} - y, z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Ru1ⁱ 2.7516(6), Ru1–N 1.999(4), N–O3 1.228(8), Ru1–C1 1.898(6), Ru1–C2 1.911(6), Ru1–P1 2.3913(15), Ru1–P2 2.3355(14), P2–C3 1.838(4), Ru1–N–Ru1ⁱ 87.0(2), Ru1–P1–Ru1ⁱ 70.25(5), P2–C3–P2ⁱ 116.2(4).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für das Bisphosphan (d) und den Phosphanidoliganden (t) auf (Tabelle 11). Im ^1H -NMR-Spektrum ist kein Signal für ein verbrückendes Wasserstoffatom zu erkennen. Die im IR-Spektrum sichtbaren Schwingungen der CO- und NO- Gruppen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

2.9.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**9c**)

Die Reaktion von **1c** mit einem Überschuss Diazald[®] in Diethylether bei Raumtemperatur führt nach drei Tagen zum grünen Produkt $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**9c**) in 62 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist an Luft unbegrenzt lange stabil. Durch Diffusion von Ethanol in

eine Lösung von (**9c**) in Dichlormethan entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$. **9c** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido- und einen dcypm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Eine Cyclohexylgruppe liegt im Kristall fehlgeordnet vor. Beim Verfeinern der Struktur wurde hierfür ein geeignetes Fehlordnungsmodell angepasst. In Abbildung 49 ist nur die zu 77 % besetzte Lage gezeigt.

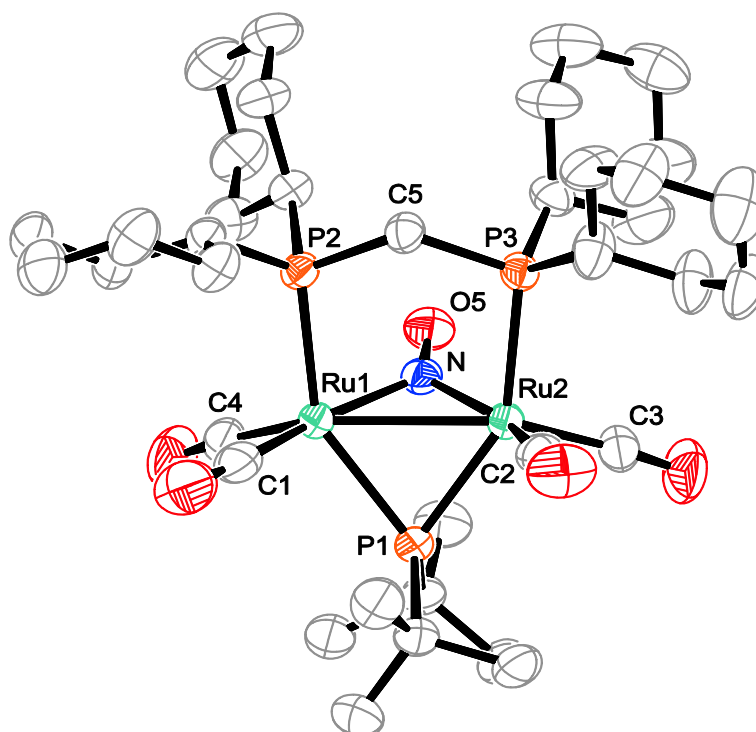


Abbildung 49: ORTEP-Darstellung von **9c**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7498(3), Ru1–N 2.003(2), Ru2–N 2.001(2), N–O5 1.218(3), Ru1–C1 1.905(3), Ru2–C2 1.906(3), Ru2–C3 1.889(3), Ru1–C4 1.883(3), Ru1–P1 2.3771(7), Ru2–P1 2.3635(6), Ru1–P2 2.3911(6), Ru2–P3 2.3770(6), P2–C5 1.852(2), P3–C5 1.855(3), Ru1–N–Ru2 86.75(9), Ru1–P1–Ru2 70.91(2), P2–C5–P3 118.50(14).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für das dcypm (d) und den Di-*tert.*-butyl-phosphanidoliganden (t) auf (Tabelle 11). Im ^1H -NMR-Spektrum ist kein Signal für ein verbrückendes Wasserstoffatom zu erkennen. Die im IR Spektrum sichtbaren Schwingungen der CO- und NO- Gruppen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

2.9.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**9d**)

Die Umsetzung von **1d** mit Diazald® in Diethylether ergibt nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur das grüne Produkt $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ in einer Ausbeute von 79 %. Die Verbindung ist gut löslich in allen unpolaren Lösungsmitteln und oxidationsunempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer Lösung von **9d** in Aceton/Wasser entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ und zwei Acetonmoleküle. **9d** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

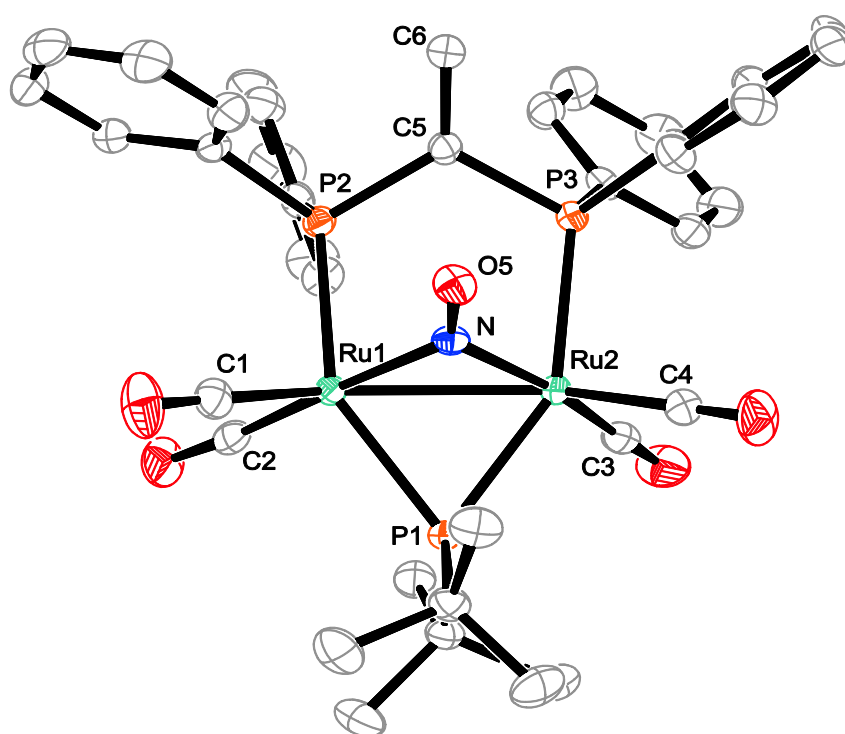


Abbildung 50: ORTEP-Darstellung von **9d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7847(2), Ru1–N 2.0009(17), Ru2–N 2.0070(17), N–O5 1.221(2), Ru1–C1 1.892(2), Ru1–C2 1.917(2), Ru2–C3 1.914(2), Ru2–C4 1.896(2), Ru1–P1 2.3751(6), Ru2–P1 2.3801(5), Ru1–P2 2.3493(6), Ru2–P3 2.3721(6), P2–C5 1.849(2), P3–C5 1.843(2), C5–C6 1.328(3), Ru1–N–Ru2 88.02(7), Ru1–P1–Ru2 71.69(2), P2–C5–P3 115.82(11).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das erwartete Signalpaar für das Bisphosphan (d) und den Phosphanidoliganden (t) auf. In Tabelle 11 sind die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Verbindungen **9a–d** zusammengestellt.

Tabelle 11: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **9a–d**.

9a ^[a]	9b ^[a]	9c ^[a]	9d ^[a]
220.1 (t, μ -P ^t Bu ₂)	207.7 (t, μ -P ^t Bu ₂)	216.4 (t, μ -P ^t Bu ₂)	211.3 (t, μ -P ^t Bu ₂)
$^3J_{\text{P,P}} = 129.1$	$^3J_{\text{P,P}} = 130.3$	$^3J_{\text{P,P}} = 126.8$	$^3J_{\text{P,P}} = 127.9$
36.5 (d, μ -dppm)	12.1 (d, μ -dmpm)	55.1 (d, μ -dcypm)	41.7 (d, μ -dppen)
$^3J_{\text{P,P}} = 129.1$	$^3J_{\text{P,P}} = 130.3$	$^3J_{\text{P,P}} = 126.8$	$^3J_{\text{P,P}} = 127.9$

^[a] in CD₂Cl₂

Im ^1H -NMR-Spektrum ist kein Signal für ein verbrückendes Wasserstoffatom zu erkennen. Im IR-Spektrum ist neben den charakteristischen Banden der Carbonylgruppen ein neues Signal im Bereich einer NO-Streckschwingung zu beobachten (siehe Tabelle 12).

2.9.5 [Ru₂(CO)₄(μ -NO)(μ -P^tBu₂)(μ -dppa)] (**9e**)

Die Reaktion von **1e** mit einem Überschuss Diazald® in Diethylether bei Raumtemperatur führt nach drei Tagen zum grünen Produkt [Ru₂(CO)₄(μ -NO)(μ -P^tBu₂)(μ -dppa)] in 65 %iger Ausbeute. Die Verbindung ist an Luft unbegrenzt lange stabil. Durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer Lösung von **9e** in Aceton/Wasser entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül [Ru₂(CO)₄(μ -NO)(μ -P^tBu₂)(μ -dppa)]. **9e** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido- und einen dppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

Die Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weisen die typischen Aufspaltungen (t und d) und chemischen Verschiebungen auf (siehe Tabelle 13). Im ^1H -NMR-Spektrum ist neben den Signalen der aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome kein Signal für die Aminogruppe des dppa-Liganden zu erkennen. Dafür taucht ein Signal im sehr hohen Feld bei –8.43 ppm auf, welches durch ein verbrückendes Wasserstoffatom erzeugt wird. Dies steht im Gegensatz zur Kristallstruktur, bei der das Amin eindeutig gesättigt vorliegt und zwischen den Rutheniumatomen keine Reste elektronendichte für ein Wasserstoffatom gefunden werden kann. Es liegt ähnlich wie bei **1e** und **1e'** ein tautomeres Gleichgewicht vor, dessen beide Formen hier durch unterschiedliche analytische Methoden nachgewiesen werden konnten. Im aus dem Festkörper aufgenommenen IR-Spektrum ist neben den signifikanten CO-Banden nun auch ein intensives Signal einer NO-Streckschwingung zu beobachten (Tabelle 12).

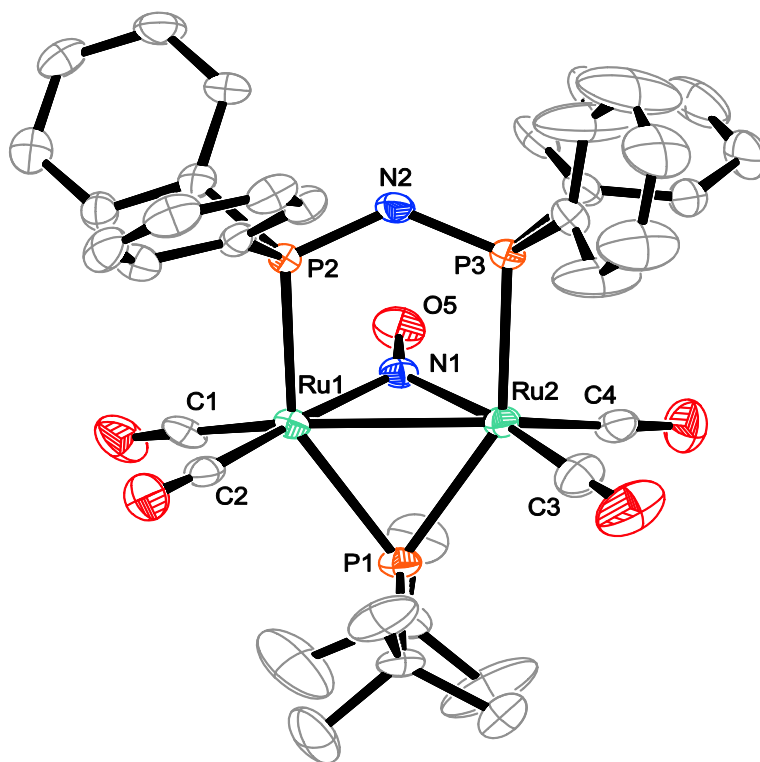


Abbildung 51: ORTEP-Darstellung von **9e**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7426(7), Ru1–N1 2.016(4), Ru2–N1 2.015(4), N1–O5 1.199(5), Ru1–C1 1.898(5), Ru1–C2 1.928(5), Ru2–C3 1.913(6), Ru2–C4 1.896(6), Ru1–P1 2.4331(13), Ru2–P1 2.4218(14), Ru1–P2 2.4134(13), Ru2–P3 2.4092(13), P2–N2 1.605(4), P3–N2 1.607(4), Ru1–N1–Ru2 85.75(15), Ru1–P1–Ru2 68.79(4), P2–N2–P3 129.9(3).

2.9.6 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**9f**)

Die Umsetzung von **1f** mit Diazald® in Diethylether ergibt nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur das grüne Produkt $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ in einer Ausbeute von 46 %. Die Verbindung ist in allen unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. An Luft ist die Verbindung in fester Form einige Tage stabil. In Lösung zeigen sich nach wenigen Stunden erste Anzeichen der Zersetzung. Durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer Lösung von **9f** in Aceton/Wasser entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$. **9f** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido- und einen dpppra-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das typische Signalmuster (t und d) für die unterschiedlichen Phosphoratome auf. Die chemische Verschiebung des Signals des dpppra-Liganden liegt mit 104.6 ppm weit im tiefen Feld. Dies ist bei allen verwendeten PNP-Liganden

zu beobachten (siehe Tabelle 13). Im ^1H -NMR-Spektrum ist kein Signal mehr für ein verbrückendes Wasserstoffatom zu erkennen. Die signifikanten Banden des IR-Spektrums sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

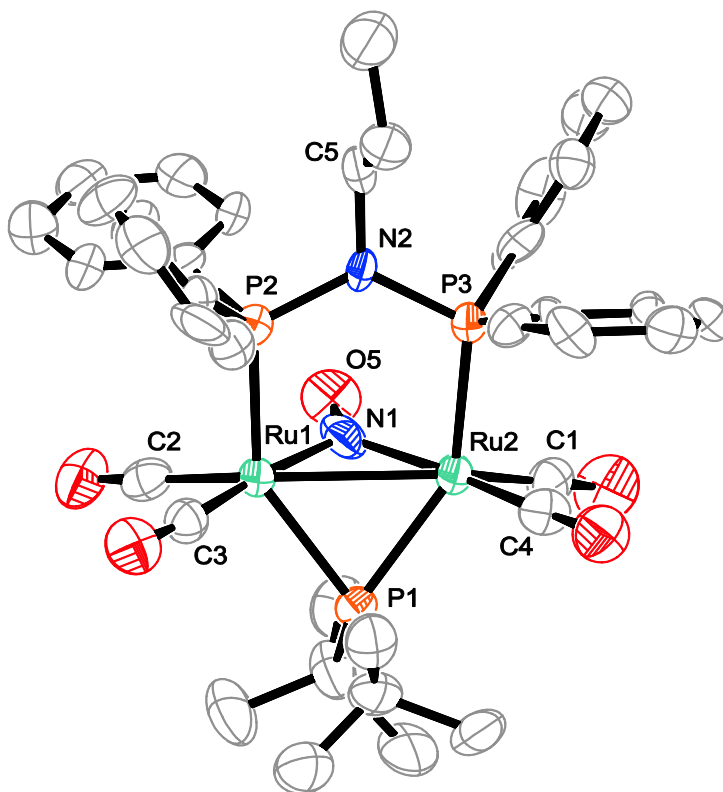


Abbildung 52: ORTEP-Darstellung von **9f**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit gezeigt. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7436(12), Ru1–N1 2.017(13), Ru2–N1 1.998(13), N1–O5 1.225(16), Ru2–C1 1.896(15), Ru1–C2 1.856(15), Ru1–C3 1.891(13), Ru2–C4 1.938(14), Ru1–P1 2.364(3), Ru2–P1 2.370(3), Ru1–P2 2.329(3), Ru2–P3 2.337(3), P2–N2 1.706(9), P3–N2 1.730(9), N2–C5 1.493(16), Ru1–N1–Ru2 86.2(5), Ru1–P1–Ru2 70.83(9), P2–N2–P3 121.6(5). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N2–C5: 0.047(11) Å (N2).
2. unabhängiges Molekül: Ru1–Ru2 2.7232(12), Ru1–N1 2.016(11), Ru2–N1 2.005(11), N1–O5 1.188(14), Ru1–N1–Ru2 85.3(4), P2–N2–P3 121.7(5). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N2–C5: 0.065(9) Å (N2).

2.9.7 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**9g**)

Die Umsetzung von **1g** mit Diazald[®] in Diethylether ergibt nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur das grüne Produkt $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ in einer Ausbeute von 20 %. Die Verbindung ist gut löslich in allen unpolaren Lösungsmitteln. An Luft ist die Verbindung in fester Form mehrere Tage stabil. In Lösung zeigen sich nach wenigen Stunden erste Anzeichen der Zersetzung. Durch langsames Abdampfen von Aceton aus einer Lösung von **9g** in Aceton/Wasser entstehen nach drei Tagen grüne Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$. **9g** besteht

aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido- und einen dpppha-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen an den Rutheniumatomen terminal gebunden.

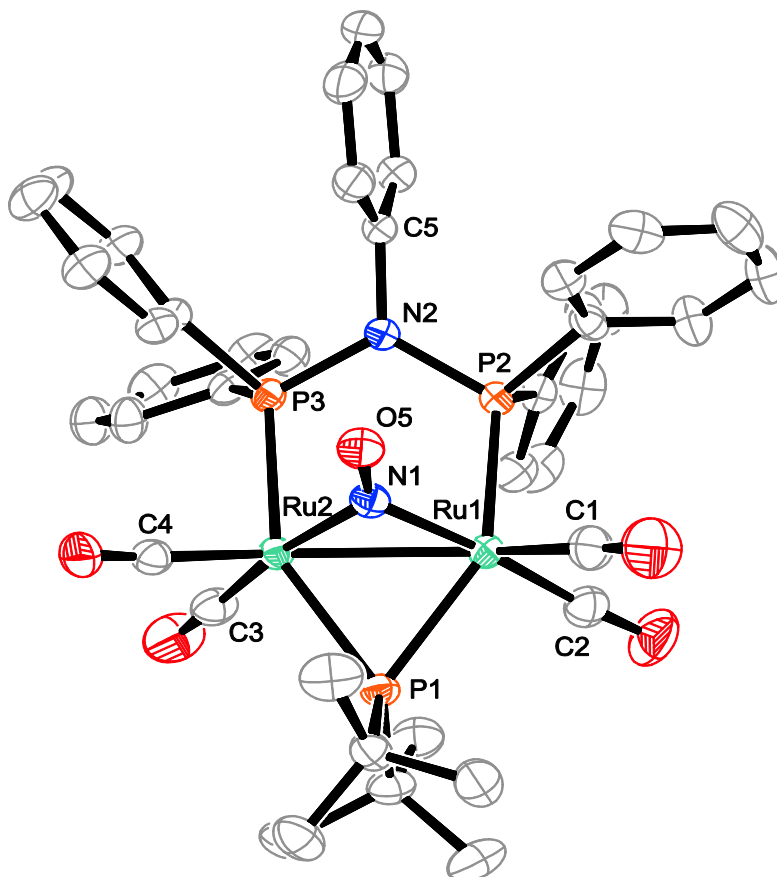


Abbildung 53: ORTEP-Darstellung von **9g**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7529(4), Ru1–N1 1.990(2), Ru2–N1 2.009(3), N1–O5 1.224(3), Ru1–C1 1.904(5), Ru1–C2 1.918(4), Ru2–C3 1.924(4), Ru2–C4 1.899(3), Ru1–P1 2.3747(9), Ru2–P1 2.3788(10), Ru1–P2 2.3431(10), Ru2–P3 2.3433(10), P2–N2 1.738(3), P3–N2 1.719(3), N2–C5 1.466(5), Ru1–N1–Ru2 87.01(10), Ru1–P1–Ru2 70.78(3), P2–N2–P3 118.91(16). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N2–C5: 0.039(3) Å (N2).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das typische Signalpaar (t und d) für den $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$ - bzw. den $\mu\text{-dpppha}$ -Liganden auf. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind typisch für einen $\mu\text{-NO}$ -Komplex mit PNP-Brückenliganden (siehe Tabelle 13). Im ^1H -NMR-Spektrum ist kein Signal mehr für ein verbrückendes Wasserstoffatom zu erkennen. Die signifikanten Banden der IR-Spektren der Verbindungen **9a–g** sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: IR-Banden der Carbonyl- und Nitrosylgruppen (in cm^{-1}) der Verbindungen **9a–g**.

	9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g
$\tilde{\nu}$ (CO)	1998 m	1963 st	1980 st	1972 st	2032 m	2026 st	2026 st
	1970 st		1949 sst	1945 sst	2007 st	1966 st	
	1942 sst	1916 sst	1920 sst	1933 sst	1972 sst	1944 st	1932 st
	1934 sst		1904 sst	1906 st	1939 st	1921 sst	
$\tilde{\nu}$ (NO)	1467 st	1488 st	1487 sst	1490 st	1551 st	1615 m	1595 m

2.9.8 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**9h**)

Die Umsetzung von **1g** mit Diazald[®] in Diethylether ergibt nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur das grüne Produkt $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ in einer Ausbeute von 4 %. Aufgrund der sehr schlechten Ausbeute war es nicht möglich Einkristalle zu züchten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet gewesen wären. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verbindungen **9a–g** ist **9h** äußerst instabil.

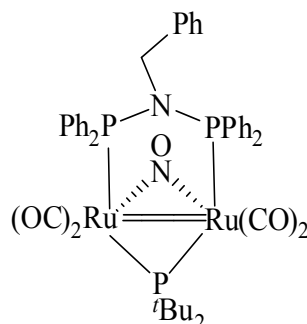


Abbildung 54: Strukturvorschlag für $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**9h**).

Die Molekülstruktur kann aus dem aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR abgeleitet werden. Die Signalaufspaltung (t und d) zeigt einen spiegelsymmetrischen Komplex an. Sowohl die Werte für die chemischen Verschiebungen als auch für die Kopplungskonstanten fallen vergleichbar hoch aus wie auch für **9e–g**, was die strukturelle Ähnlichkeit bestätigt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **9e–h** sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **9e–h**.

9e ^[a]	9f ^[a]	9g ^[a]	9h ^[b]
224.1 (t, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$)	213.9 (t, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$)	221.1 (t, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$)	212.9 (t, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$)
$^3J_{\text{P,P}} = 111.6$	$^3J_{\text{P,P}} = 129.1$	$^3J_{\text{P,P}} = 133.8$	$^3J_{\text{P,P}} = 131.5$
76.9 (d, $\mu\text{-dppa}$)	104.6 (d, $\mu\text{-dpppra}$)	104.7 (d, $\mu\text{-dpppha}$)	104.2 (d, $\mu\text{-dppbza}$)
$^3J_{\text{P,P}} = 111.6$	$^3J_{\text{P,P}} = 129.1$	$^3J_{\text{P,P}} = 133.8$	$^3J_{\text{P,P}} = 131.5$

^[a] in CD_2Cl_2 , ^[b] in Toluol

2.10 Protonierung der Nitrosyl-Komplexe

Durch die Darstellung der Nitrosylkomplexe **9a–h** war es möglich durch Umsetzungen mit Tetrafluoroborsäure kationische Nitrosylkomplexe des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]\text{BF}_4$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **10a**, dmpm **10b**, dppen **10c**, dppa **10d**) herzustellen. Die Ausgangskomplexe werden dabei formal protoniert, wobei das Wasserstoffatom verbrückend zwischen den Rutheniumatomen seinen Platz einnimmt. Die Synthesen laufen „glatt“, ohne Bildung von Nebenprodukten in guten Ausbeuten ab.

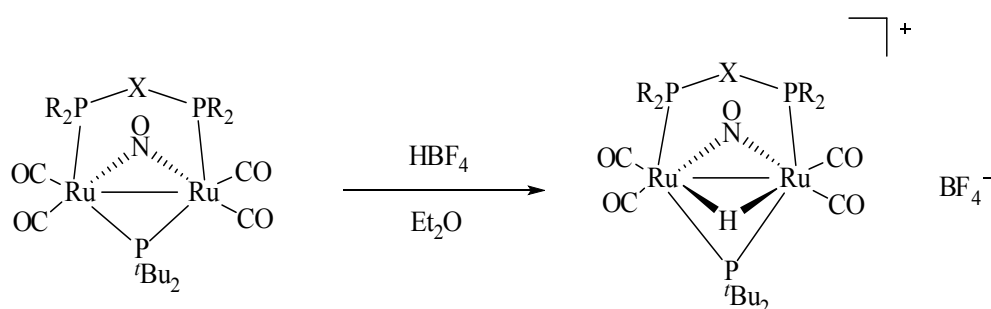


Abbildung 55: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Synthese der Verbindungen **10a–d** ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{NH}$).

2.10.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**10a**)

Bei der Umsetzung von **9a** mit HBF_4 in Diethylether verschwindet nach wenigen Minuten die grüne Farbe und ein gelbgrüner Niederschlag fällt aus. Nach Waschen des Pulvers mit Diethylether erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ in einer Ausbeute von 80 %. Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich und an Luft mehrere Stunden stabil. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **10a** in Dichlormethan entstehen über Nacht hellgrüne Kristallblöcke.^[52] Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das halbe Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]^+$ und das halbe Gegenion. **10a** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR weist dieselben Signalmuster wie das Edukt auf (t und d), was für die gleichbleibende Symmetrie der Brückenliganden auch zu erwarten ist. Die chemischen Verschiebungen von **10a** unterscheiden sich jedoch deutlich vom Edukt **9a**. So wird das Signal der verbrückenden Phosphanidogruppe um etwa 35 ppm zu höheren Feldwerten verschoben, während das Signal der dppm-Brücke um 5 ppm ins tiefe Feld verschoben wird (siehe Tabelle 14).

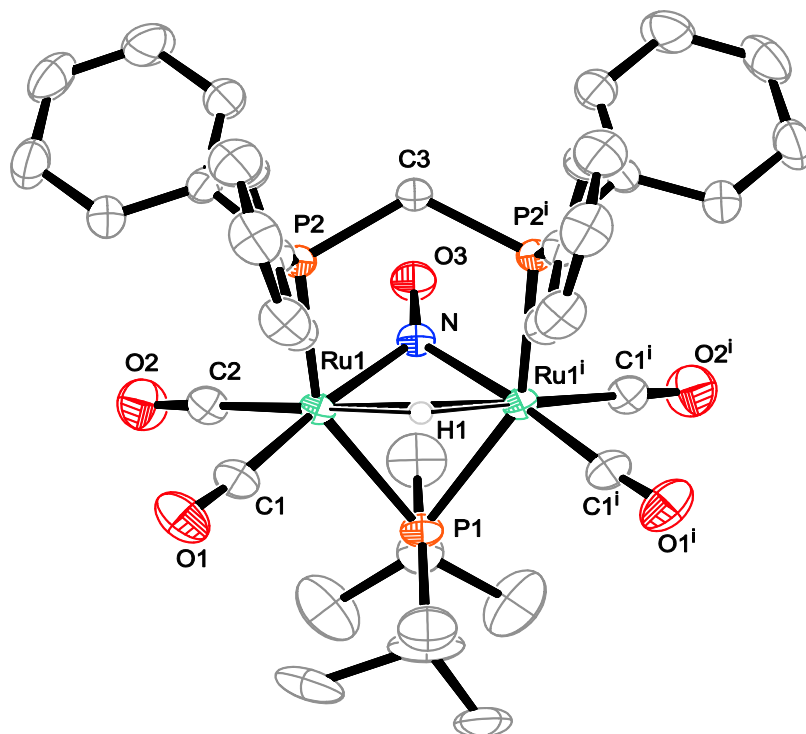


Abbildung 56: ORTEP-Darstellung des Kations von **10a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es ist nur das verbrückende Wasserstoffatom abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: i $x, \frac{1}{2} - y, z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru1ⁱ 2.7336(3), Ru1–N 2.004(2), N–O3 1.200(4), Ru1–H1 1.84(3), Ru1–P1 2.4154(7), Ru1–P2 2.3847(7), Ru1–C1 1.944(3), Ru1–C2 1.904(3), P2–C3 1.8471(19), Ru1–N–Ru1ⁱ 86.00(11), Ru1–H1–Ru1ⁱ 96.0(18), Ru1–P1–Ru1ⁱ 68.93(2), P2–C3–P2ⁱ 118.9(2).

Tabelle 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **10a–d**.

10a ^[a]	10b ^[a]	10c ^[a]	10d ^[a]
184.5 (t, μ -P ^t Bu ₂)	170.9 (t, μ -P ^t Bu ₂)	169.8 (t, μ -P ^t Bu ₂)	169.8 (t, μ -P ^t Bu ₂)
$^2J_{\text{P,P}} = 134.2$	$^2J_{\text{P,P}} = 129.0$	$^2J_{\text{P,P}} = 133.8$	$^2J_{\text{P,P}} = 133.8$
40.2 (d, μ -dppm)	23.7 (d, μ -dmpm)	37.0 (d, μ -dppen)	83.3 (d, μ -dppa)
$^2J_{\text{P,P}} = 134.2$	$^2J_{\text{P,P}} = 129.0$	$^2J_{\text{P,P}} = 133.8$	$^2J_{\text{P,P}} = 133.8$

^[a] in CH₂Cl₂

Im ^1H -NMR-Spektrum ist, neben den in der Ausgangsverbindung **9a** erkennbaren Signalen, zusätzlich ein hydridisches Wasserstoffatom im typischen Tieffeldbereich bei -8.7 ppm zu sehen. Das IR-Spektrum weist neben vier CO-Schwingungen eine intensive Bande bei 1547 cm^{-1} auf, die der NO-Streckschwingung zugeordnet werden kann (Tabelle 15).

2.10.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]\text{BF}_4$ (**10b**)

Bei der Umsetzung von **9b** mit HBF_4 in Diethylether bildet sich nach wenigen Minuten ein Niederschlag von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$. Nach Aufarbeitung wird das Produkt in einer Ausbeute von 80 % erhalten. Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich. Die Oxidationsempfindlichkeit des Feststoffs gegenüber Luftsauerstoff ist sehr gering. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **10b** in Dichlormethan entstehen über Nacht hellgrüne Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]^+$ und Tetrafluoroborat als Gegenion. **10b** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dmpm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

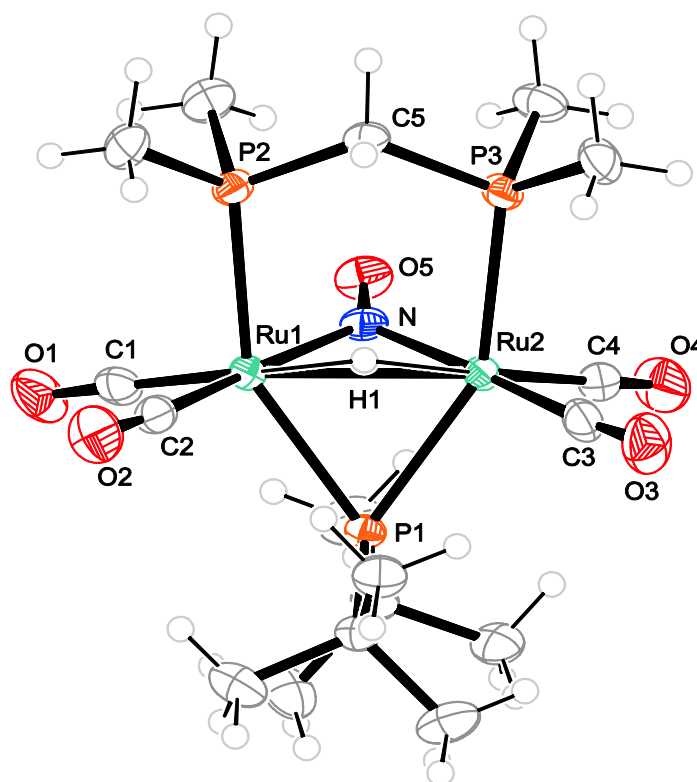


Abbildung 57: ORTEP-Darstellung des Kations von **10b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es ist nur das verbrückende Wasserstoffatom abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7401(5), Ru1–N 1.995(2), Ru2–N 1.993(3), N–O5 1.212(3), Ru1–H1 1.73(3), Ru2–H1 1.76(3), Ru1–C1 1.888(3), Ru1–C2 1.942(3), Ru2–C3 1.946(4), Ru2–C4 1.904(3), Ru1–P1 2.4337(9), Ru2–P1 2.4159(9), Ru1–P2 2.3806(9), Ru2–P3 2.3657(9), P2–C5 1.826(3), P3–C5 1.835(3), Ru1–N–Ru2 86.80(10), Ru1–H1–Ru2 103.5(18), Ru1–P1–Ru2 68.81(3), P2–C5–P3 119.06(18).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die Phosphanidobrücke ein Triplet im tiefen Feld (171 ppm) und für den dmpm-Liganden ein Dublett bei 37 ppm (Tabelle 14). Im ^1H -NMR-

Spektrum ist das Signal des verbrückenden Hydridoliganden bei -9.6 ppm als Multipllett zu erkennen. Die Bande des NO-Brückenliganden ist im IR-Spektrum mit 1539 cm^{-1} im Vergleich zum Edukt **9b** um etwa 50 Wellenzahlen hin zu höheren Energien verschoben.

2.10.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**10c**)

Bei der Reaktion von **9d** mit HBF_4 in Diethylether fällt nach wenigen Minuten ein Niederschlag von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ aus. Man erhält die grüne Verbindung in einer Ausbeute von 83 %. Das Produkt ist an Luft mehrere Stunden stabil ohne dass Anzeichen von Zersetzung beobachtet werden. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **10c** in Dichlormethan entstehen über Nacht hellgrüne Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]^+$ und Tetrafluoroborat als Gegenion. **10c** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppm-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

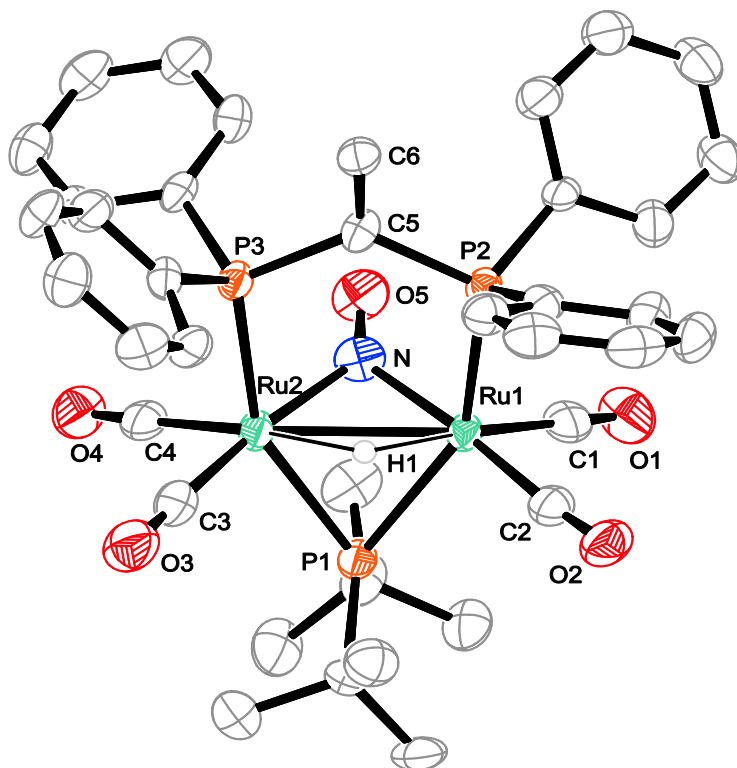


Abbildung 58: ORTEP-Darstellung des Kations von **10c**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es ist nur das verbrückende Wasserstoffatom abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7268(7), Ru1–N 2.016(6), Ru2–N 2.005(7), N–O5 1.204(9), Ru1–H1 1.95, Ru2–H1 2.00, Ru1–C1 1.912(7), Ru1–C2 1.930(7), Ru2–C3 1.927(9), Ru2–C4 1.916(7), Ru1–P1 2.4280(18), Ru2–P1 2.4119(18), Ru1–P2 2.3918(18), Ru2–P3 2.3714(18), P2–C5 1.839(6), P3–C5 1.852(6), C5–C6 1.320(8), Ru1–N–Ru2 85.4(3), Ru1–H1–Ru2 87, Ru1–P1–Ru2 68.58(5), P2–C5–P3 124.1(3).

Die chemischen Verschiebungen (170 ppm bzw. 37 ppm) und Aufspaltungsmuster (t und d) der Phosphoratome im ^1H -entkoppelten NMR-Spektrum entsprechen den Spektren der strukturell ähnlichen Verbindungen **10a–d** (siehe Tabelle 14). Für das verbrückende Wasserstoffatom ist im ^1H -NMR-Spektrum ein Signal mit scharfer Aufspaltung zu Dublett von Triplets zu beobachten. Das IR-Spektrum zeigt im Vergleich zur Ausgangsverbindung **9d** die charakteristischen CO- und NO- Banden um etwa 60 Wellenzahlen hin zu höheren Energien verschoben (Tabelle 15).

2.10.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ (**10d**)

Bei der Umsetzung von **9e** mit HBF_4 in Diethylether bildet sich nach wenigen Minuten ein Niederschlag von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$. Nach Aufarbeitung wird das Produkt in einer Ausbeute von 82 % erhalten. Die Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich. Die Oxidationsempfindlichkeit des Feststoffs gegenüber Luftsauerstoff ist sehr gering. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **10d** in Dichlormethan entstehen über Nacht hellgrüne Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]^+$ und Tetrafluoroborat als Gegenion. **10d** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Nitrosyl-, einen Phosphanido-, einen Hydrido- und einen dppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Das Wasserstoffatom der Aminofunktion bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Fluoratom des Gegenions aus. Die verbrückenden Nitrosyl- und Hydridoliganden liegen aufeinander fehlgeordnet vor. Abbildung 59 zeigt die zu 85 % besetzte Teillage.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die zu erwartenden Signalmuster zu erkennen (t, d). Die Verschiebungen der Signale liegen im Bereich der strukturähnlichen Verbindungen **10a–c** (Tabelle 14). Das ^1H -NMR-Spektrum weist alle zu erwartenden Signale im aromatischen und aliphatischen Bereich auf. Das Wasserstoffatom der Aminogruppe spaltet zu einem breiten Multiplett bei 4.0 ppm auf. Das hydridische Wasserstoffatom kann im Hochfeld bei -8.7 ppm beobachtet werden. Die charakteristischen Streckschwingungen der Carbonyl- und Nitrosylgruppen der Verbindungen **10a–d** sind in Tabelle 15 aufgelistet.

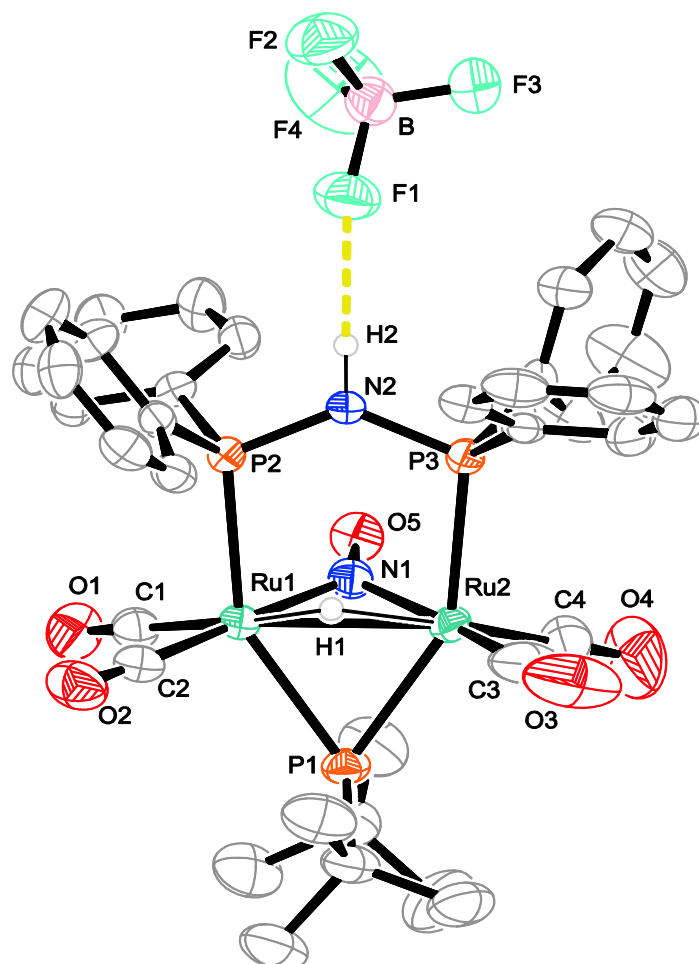


Abbildung 59: ORTEP-Darstellung von **10d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome wurde verzichtet. Es ist nur eine der beiden Fehlordnungslagen gezeigt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7212(4), Ru1–N1 2.003(5), Ru2–N1 2.029(4), N1–O5 1.207(6), Ru1–H1 1.64(6), Ru2–H1 1.81(6), Ru1–C1 1.909(4), Ru1–C2 1.945(5), Ru2–C3 1.905(6), Ru2–C4 1.876(6), Ru1–P1 2.4328(12), Ru2–P1 2.4198(12), Ru1–P2 2.3627(9), Ru2–P3 2.3720(10), P2–N2 1.695(3), P3–N2 1.685(3), Ru1–N2–Ru2 84.90(19), Ru1–H1–Ru2 104.4(38), Ru1–P1–Ru2 68.22(3), P2–N2–P3 132.11(18).

Tabelle 15: IR-Banden (in cm^{-1}) der Carbonyl- und Nitrosylgruppen der Verbindungen **10a–d**.

	10a	10b	10c	10d
$\tilde{\nu}$ (CO)	2072 m	2060 m	2038 st	2068 st
	2051 st	2029 st		2036 sst
	2034 st	2012 st	2006 st	2026 sst
	2015 st	1978 sst		1989 st
$\tilde{\nu}$ (NO)	1547 st	1539 sst	1547 st	1559 sst

2.11 Weitere Reaktionen an reaktiven Dirutheniumkomplexen

2.11.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (11)

Aufgrund der ungewöhnlichen Ergebnisse bei den Umsetzungen der koordinativ ungesättigten Komplexe mit Nitrosoniumsalzen, bei denen stets Produktgemische auftreten, wurden mehrere Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen, welche diese Ergebnisse erklären. Eine Möglichkeit stellt hierbei die Insertion eines Nitrosoniumions in die Ruthenium-Hydrid-Bindung dar. Der entstehende Nitroxyl-Komplex wird dann in Folgereaktionen zersetzt. G. Hillhouse und Mitarbeiter beschreiben bei Rheniumkomplexen der Art $[\text{ReH}(\text{CO})_3(\text{PPh})_3]$ ähnliches.^[54] Die Arbeitsgruppe konnte ebenfalls keine stabilen Produkte bei Umsetzungen mit Nitrosonium-salzen erhalten. Sie verifizieren die postulierte Insertion durch Reaktion der Rhenium-Verbindung mit Diazoniumsalzen, wodurch stabile Phenylidiazonkomplexe erhalten werden. In diesem Zusammenhang wurde versucht, diese Ergebnisse auf die eigenen Systeme zu übertragen.

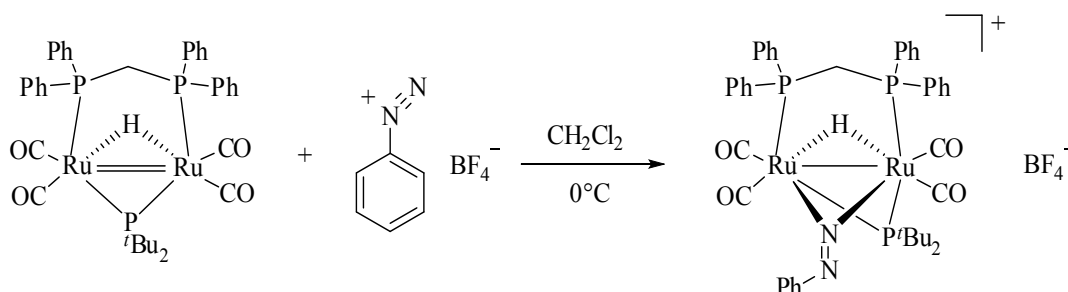


Abbildung 60: Reaktionsgleichung der Synthese von 11.

Bei der Umsetzung des koordinativ ungesättigten Komplexes **1a** mit Phenylidiazoniumtetrafluoroborat in Dichlormethan entsteht nach einer Stunde Rühren bei 0 °C eine blass gelbe Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether entstehen nach drei Tagen gelbe, stäbchenförmige Kristalle von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**11**). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexkation und ein halbes Molekül Tetrafluoroborat. **11** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Di-*tert.*-phosphanido, einen dppm-, einen Hydrido- und einen Phenylidiazonium-Liganden verbrückt sind. An jedem Metallatom sind zusätzlich zwei Carbonylliganden gebunden. Das verbrückende Phenylidiazoniumion liegt zu 50 % fehlgeordnet vor. Die zweite Teillage ist das Spiegelbild, erzeugt durch Spiegelung des Liganden an der Ebene, die durch P1, C3 und H1 aufgespannt wird.

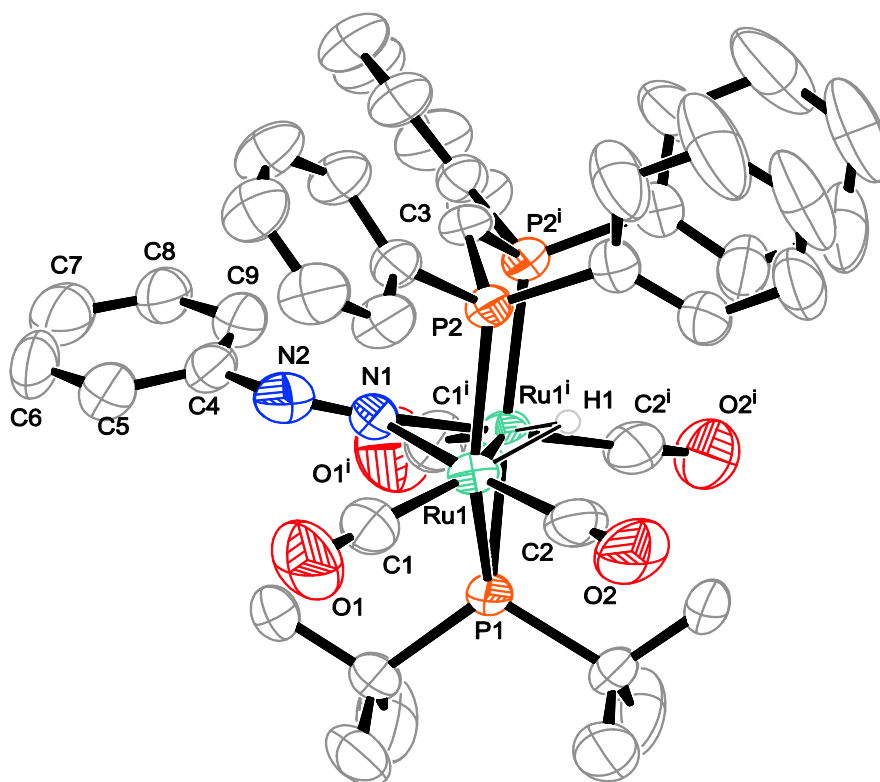


Abbildung 61: ORTEP-Darstellung des Kations von **11**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es ist nur das verbrückende Wasserstoffatom abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: $^1x, \frac{1}{2} - y, z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru1ⁱ 2.7545(4), Ru1–N1 2.081(3), Ru1–H1 1.77(4), Ru1–P1 2.4023(10), Ru1–P2 2.3914(8), Ru1–C1 1.891(5), Ru1–C2 1.913(4), N1–N2 1.215(8), N2–C4 1.483(11), P2–C3 1.844(2), Ru1–N1–Ru1ⁱ 82.88(15), Ru1–H1–Ru1ⁱ 102.0(30), Ru1–N1–N2 158.8(4), Ru1ⁱ–N1–N2 118.3(3), N1–N2–C4 117.8(6), P2–C3–P2ⁱ 117.3(2).

Im Vergleich zu den Untersuchungen der Gruppe von Hillhouse konnte hier keine Insertion des Phenyldiazoniumions in die Metall-Hydrid-Bindung beobachtet werden. In der Struktur erkennt man deutlich das nicht in die Reaktion involvierte Wasserstoffatom zwischen den Metallatomen. Auch an dem verbrückenden Stickstoffatom kann keine entsprechende Restelektronendichte gefunden werden. Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt dieses Ergebnis. Es kann in den Spektren kein Signal für ein Diazenylproton gefunden werden, welches bei sehr tiefem Feld (~13 ppm) auftreten sollte.^[54]

Bei ³¹P{¹H}-NMR-Untersuchungen der aufgelösten Kristalle fällt auf, dass die Verbindung in Lösung nicht stabil ist. So erkennt man im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zunächst drei Signalaare (dd) für die drei Phosphoratome. Daneben sind drei weitere Signalaare zu sehen, die jedoch nur eine verschwindend geringe Intensität aufweisen. Wird dieselbe Probe Tage später nochmals gemessen, treten die neuen Signale schon in gleicher Intensität wie die Signale des Produkts auf. Nach ein bis zwei Wochen tritt die Verbindung **11** im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur noch als Minderspezies auf, begleitet von einer unüberschaubaren Menge an Nebenproduktarten, die nicht näher aufgeklärt werden konnten.

2.11.2 Protonierung der koordinativ ungesättigten Komplexe

Um die Reaktivität der formalen Doppelbindung der koordinativ und elektronisch ungesättigten Verbindungen **1a–i** zu bestätigen und die Basizität dieser Verbindungen abzuschätzen wurden die Komplexe mit Säuren umgesetzt um die Metall-Metall-Bindungen formal zu protonieren. Durch Umsetzung der Komplexe **1a**, **1d**, **1e**, **1g** und **1i** mit HBF_4 in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhält man doppelt hydridoverbrückte Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]\text{BF}_4$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **12a**, dppen **12b**, dppa **12c**, dpppha **12d**, $\frac{1}{2} \text{xdppa}$ **12e**). Die Verbindung **12a** wurde von Böttcher *et al.* bereits strukturell aufgeklärt^[55].

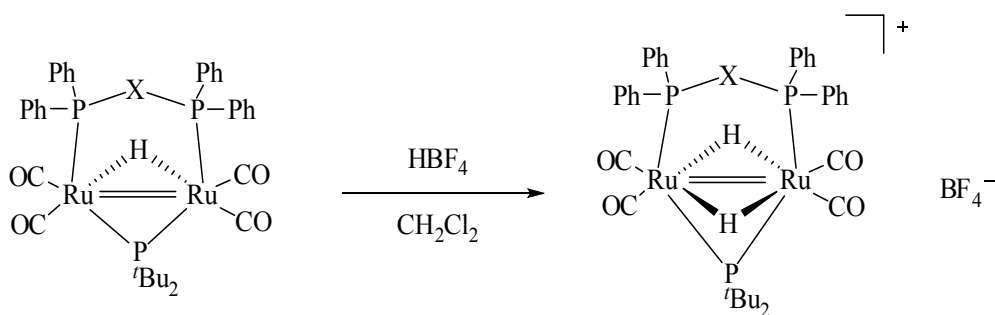


Abbildung 62: Reaktionsgleichung zur Synthese von **12a–e**.

2.11.2.1 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**12a**)

Wird **1a** nach der oben beschriebenen Reaktion mit HBF_4 umgesetzt erhält man die in der Literatur beschriebene Verbindung $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$.^[55] Es ist auch möglich die Reaktion mit schwächeren Säuren wie Essigsäure oder sogar Ammoniumhexafluorophosphat durchzuführen. So entsteht durch Umsetzung von **1a** mit NH_4PF_6 nach wenigen Minuten $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{PF}_6$. Am Farbwechsel von violett nach gelb ist zu erkennen, dass die Reaktion spontan und sehr schnell abläuft. Bei $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen aus dieser Reaktionslösung ist zu erkennen, dass nur Signale von **12a** auftreten.

2.11.2.2 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**12b**)

Die Umsetzung einer violetten Lösung von **1d** bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit einigen Tropfen wässriger Tetrafluoroborsäure führt nach wenigen Minuten zu einem Farbumschlag nach gelb. Nach Umkristallisation erhält man $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 85%. Die Verbindung ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln. An Luft ist die Verbindung mehrere Stunden stabil, ohne dass Anzeichen von Zersetzung zu beobachten wären. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **12b** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallblöcke. Die Verbindung

kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]^+$, Tetrafluoroborat als Gegenion und ein Molekül Dichlormethan. **12b** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Phosphanido-, zwei Hydrido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

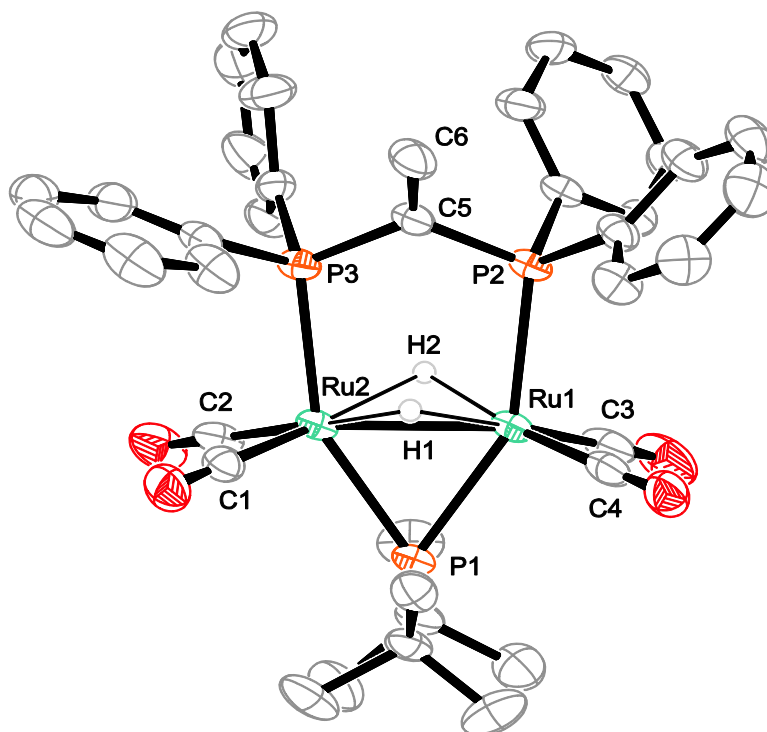


Abbildung 63: ORTEP-Darstellung von **12b**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.6606(5), Ru1–H1 1.84(3), Ru1–H2 1.82(3), Ru2–H1 1.78(3), Ru2–H2 1.96(3), Ru2–C1 1.877(5), Ru2–C2 1.887(5), Ru1–C3 1.887(5), Ru1–C4 1.885(5), Ru1–P1 2.3694(11), Ru2–P1 2.3678(11), Ru1–P2 2.4015(11), Ru2–P3 2.3780(11), P2–C5 1.837(4), P3–C5 1.833(4), C5–C6 1.329(7), Ru1–H1–Ru2 94.7(17), Ru1–H2–Ru2 89.6(17), Ru1–P1–Ru2 68.34(3), P2–C5–P3 118.1(2).

Das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signalpaar (t und d) bei 242 bzw. 40 ppm für die Phosphanido- und dppen-Phosphoratome. Im ^1H -NMR-Spektrum ist neben den Signalen für die an den organischen Resten gebundenen Wasserstoffatomen ein Signal für die hydridischen Wasserstoffatome im hohen Feld zu beobachten (Tabelle 16).

Tabelle 16: ^1H -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der hydridischen Wasserstoffatome in den Verbindungen **12a–e**.

12a ^[a]	12b ^[b]	12c ^[b]	12e ^[b]
–13.48 (m)	–13.50 (dt)	–14.07 (m)	–14.03 (m)
	$^2J_{\text{P,H}} = 21.1 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{P,H}} = 19.8 \text{ Hz}$
	$^2J_{\text{P,H}} = 13.9 \text{ Hz}$		$^2J_{\text{P,H}} = 13.9 \text{ Hz}$

^[a] in CD_3COCD_3 , ^[b] in CD_2Cl_2

Bei Verbindung **12b** ist das Aufspaltungsmuster des hydridischen ^1H -Signals auszuwerten. Hier ist die geminale Kopplung eines Hydrids zum anderen Hydrid so klein, dass sie im Spektrum nicht zu sehen ist. Bei den Verbindungen **12a** und **12c** ist im ^1H -NMR-Spektrum zwar stets eine solche Kopplung qualitativ zu beobachten, diese ist jedoch in jedem Fall so klein, dass die Signale breit werden bzw. keine exakte Kopplung bestimmt werden kann. Somit wurden für diese Verbindungen nur Multiplettsignale angegeben (siehe Tabelle 16).

2.11.2.3 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ (**12c**)

Die Reaktion von **1e** mit HBF_4 in Dichlormethan führt nach wenigen Minuten zu einem Farbumschlag von violett nach gelb. Nach dem Umkristallisieren aus Dichlormethan und Diethylether erhält man $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ als gelbes, luftstabiles Pulver in 62 %iger Ausbeute. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **12c** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]^+$, Tetrafluoroborat als Gegenion und ein Molekül Dichlormethan. **12c** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Phosphanido-, zwei Hydrido- und einen dppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

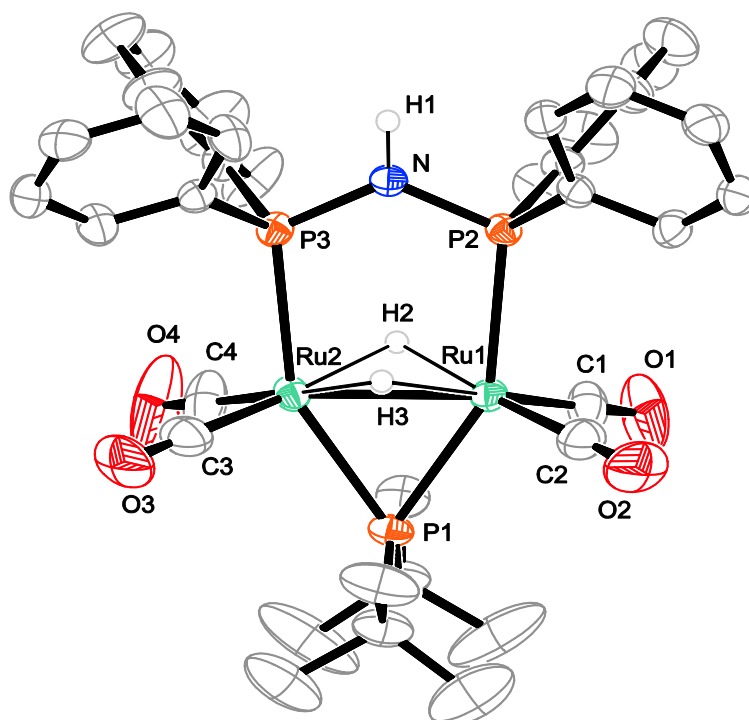


Abbildung 64: ORTEP-Darstellung des Kations von **12c**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions, der aromatischen und der aliphatischen Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.6307(3), Ru1–H2 1.79(4), Ru1–H3 1.91(5), Ru2–H2 1.83(4), Ru2–H3 1.85(4), Ru1–C1 1.869(4), Ru1–C2 1.891(4), Ru2–C3 1.886(5), Ru2–C4 1.875(5), Ru1–P1 2.3666(8), Ru2–P1 2.3681(8), Ru1–P2 2.3802(8), Ru2–P3 2.3751(9), P2–N 1.692(3), P3–N 1.683(3), Ru1–H2–Ru2 93.2(22), Ru1–H3–Ru2 89.0(27), Ru1–P1–Ru2 67.51(2), P2–N–P3 128.78(15).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal (t) für das verbrückende Phosphoratom bei 258 ppm und ein Signal mit doppelter Intensität (d) für den Bisphosphanliganden bei 87 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatomen auch Signale für das sekundäre Amin und die verbrückenden Wasserstoffatome zu beobachten.

2.11.2.4 $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]\text{PF}_6$ (**12d**)

Bei der Umsetzung von **1g** mit HBF_4 in Dichlormethan entsteht nach 15 Minuten eine gelbe Lösung. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **12d** in Dichlormethan, welche mit Ammoniumhexafluorophosphat versetzt wurde, entstehen über Nacht wenige gelbe Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das halbe Komplexkation $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]^+$, das halbe Gegenion und ein halbes Molekül Diethylether. **12d** besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über einen Phosphanido-, zwei Hydrido- und einen dpppha-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

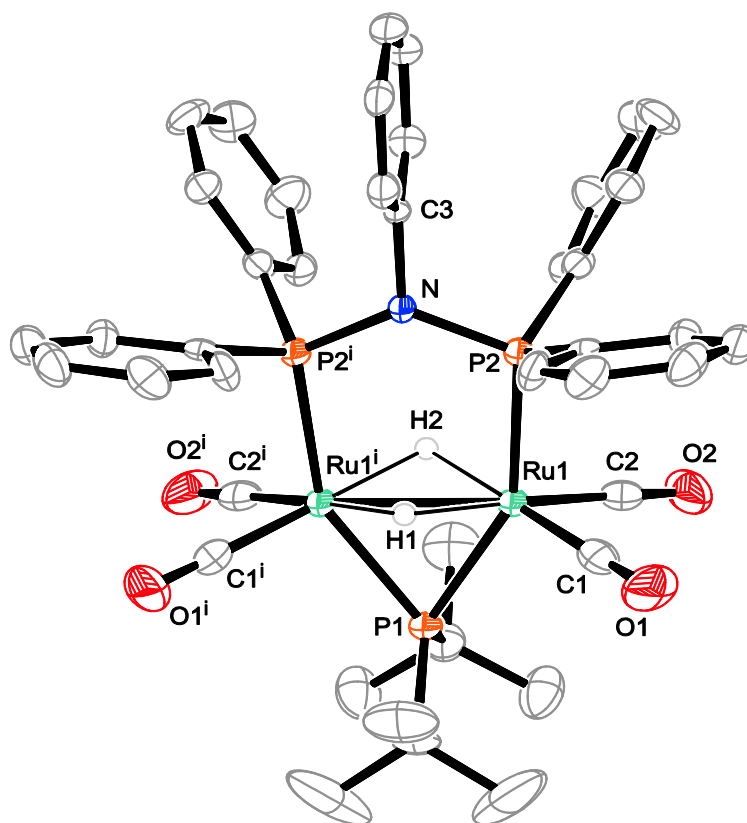


Abbildung 65: ORTEP-Darstellung des Kations von **12d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung des Gegenions wurde verzichtet. Es sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: $^1x, \frac{1}{2} - y, z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru1ⁱ 2.6275(10), Ru1–H1 1.79(4), Ru1–H2 1.80(5), Ru1–C1 1.882(8), Ru1–C2 1.879(8), Ru1–P1 2.370(2), Ru1–P2 2.3629(18), P2–N 1.724(3), N–C3 1.471(11), Ru1–H1–Ru1ⁱ 94.4(26), Ru1–H2–Ru1ⁱ 94.0(36), Ru1–P1–Ru1ⁱ 67.32(7), P2–N–P2ⁱ 124.4(4). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P2ⁱ–N–C3: 0.141(7) Å (N).

Aufgrund der sehr schlechten Ausbeute und der enormen Empfindlichkeit der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff, war es nicht möglich weitere Analytik an den Kristallen durchzuführen.

2.11.2.5 $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_8(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})](\text{BF}_4)_2$ (**12e**)

Die Umsetzung von **1i** mit zwei Äquivalenten HBF_4 in Diethylether führt nach zwei Stunden zu einem Farbumschlag nach gelb. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur fällt nach und nach $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_8(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})](\text{BF}_4)_2$ als gelbes Pulver aus. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 78 % erhalten. **12e** ist an Luft wenige Minuten handhabbar, ohne dass Zersetzung zu beobachten wäre. Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **12e** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das halbe Komplexkation $[\text{Ru}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_8(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})]^{2+}$, das Gegenion und eineinhalb Moleküle Dichlormethan. **12e** besteht aus zweimal zwei

Rutheniumatomen, welche je über einen Phosphanido-, zwei Hydrido- und untereinander über einen xdppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

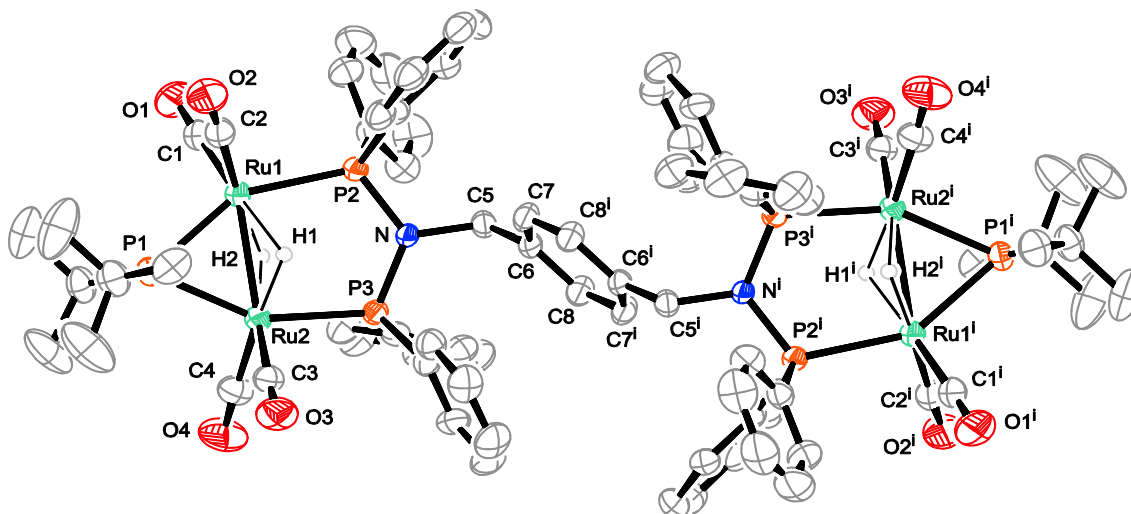


Abbildung 66: ORTEP-Darstellung des Dikations von **12e**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Gegenionen wurde verzichtet. Es sind nur die verbrückenden Wasserstoffatome abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetriem-Operation: $1/2 - x, 1 - y, -z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Ru1–Ru2 2.6148(7), Ru1–H1 1.85(7), Ru1–H2 1.75(6), Ru2–H1 1.74(6), Ru2–H2 1.70(6), Ru1–C1 1.885(7), Ru1–C2 1.886(6), Ru2–C3 1.878(7), Ru2–C4 1.884(7), Ru1–P1 2.3906(14), Ru2–P1 2.3587(15), Ru1–P2 2.3899(14), Ru2–P3 2.3601(14), P2–N 1.705(5), P3–N 1.719(4), N–C5 1.515(7), Ru1–H1–Ru2 93.4(39), Ru1–H2–Ru2 98(4), Ru1–P1–Ru2 66.81(4), P2–N–P3 121.9(2). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N–C5: 0.120(5) Å (N).

12e zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Signale mit ähnlichen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie die Verbindungen **12a–c**. Das Signal der äquivalenten Phosphoratome des Brückenliganden liegt mit einer Verschiebung von 106 ppm etwas tiefer im Feld als bei den analogen Verbindungen. Im ^1H -NMR-Spektrum können alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Auch bei den hydridischen Wasserstoffatomen können alle Kopplungen zu den Phosphoratomen bestimmt werden (Tabelle 16).

2.11.3 Chloridoverbrückte Komplexe

Im Laufe dieser Arbeit wurde immer wieder versucht, Hyponitritoliganden auf andere Art als in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, durch Umsetzung mit Stickstoffmonoxid, zu synthetisieren. So wurde der Versuch unternommen chloridoverbrückte Komplexe zu synthetisieren, um diese in einem zweiten Schritt mit Salzen der Hyposalpetrigen Säure ($\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$) umzusetzen. Reaktionen dieser Art sind im Bereich der Hauptgruppenchemie beschrieben. So entstehen aus Verbindungen des Typs R_3MHal (R = Alkyl; M = Si, Sn, Pb; Hal = Cl, I) durch Umsetzung mit $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$, unter Abspaltung des entsprechenden Silberhalogenids, *trans*-Hyponitrit-verbrückte Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{M}(\mu\text{-ONNO})\text{MR}_3$.^[26, 56] Umsetzungen der koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ (L_2 = dppm **1a**, dppen **1d**, dppa **1e**, dpppha **1g**, dppbza **1h**) mit Tetrachlormethan führen zu chloridoverbrückten Komplexen des Typs $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$. Die Kristallstruktur von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**13a**) wurde bereits von *Böttcher et al.* beschrieben.^[57] Im Folgenden werden ausgewählte Reaktionen desselben Typs vorgestellt, die zu strukturell ähnlichen Komplexen führen.

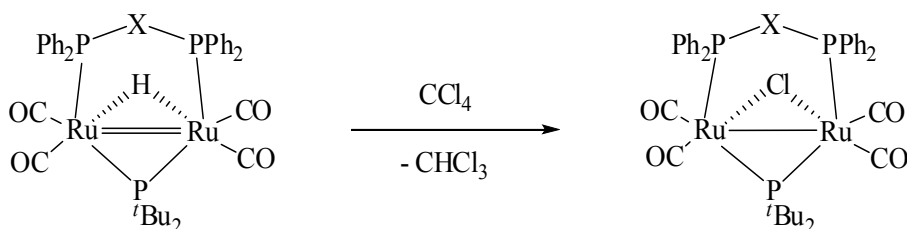


Abbildung 67: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Verbindungen **13a–e**.

2.11.3.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**13b**)

Beim Rühren von **1d** in CCl_4 bei Raumtemperatur tritt ein Farbwechsel von violett nach gelb auf. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung deutet auf die Bildung der gewünschten Verbindung $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ hin.

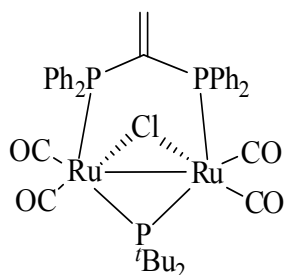


Abbildung 68: Vermutete Strukturformel von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**13b**).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind Signale mit Verschiebungen und Signalaufspaltungen zu beobachten, die der in der Literatur bekannten Verbindung **13a** sehr ähnlich sind (Tabelle 17). Somit kann die Bildung der Verbindung **13b** sicher angenommen werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen jedoch, dass ein weiteres Produkt mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmustern auftritt (Tabelle 17). Durch Kristallisationsversuche an der Reaktionsmischung konnten Einkristalle dieses Nebenprodukts erhalten werden.

Tabelle 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen **13a**, **13b**, **14**.

13a ^[a]	13b ^[a]	14 ^[a]
273.4 (t, μ -P'Bu ₂)	276.9 (t, μ -P'Bu ₂)	264.0 (t, μ -P'Bu ₂)
$^2J_{\text{P,P}} = 169.7$	$^2J_{\text{P,P}} = 172.5$	$^2J_{\text{P,P}} = 166.7$
29.6 (d, μ -dppm)	49.4 (d, μ -dppen)	45.5 (d, μ -dppeCCl ₃)
$^2J_{\text{P,P}} = 169.7$	$^2J_{\text{P,P}} = 172.5$	$^2J_{\text{P,P}} = 166.7$

^[a] in CD₂Cl₂

Durch langsames Eindiffundieren von Ethanol in eine Lösung des Reaktionsgemisches in Ethylacetat erhält man über Nacht gelbe Kristallplättchen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* 1 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle [Ru₂(CO)₄(μ -Cl)(μ -P'Bu₂)(μ -dppeCCl₃)] (**14**). Die Verbindung besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Chlorido- und einen dppen-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Außergewöhnlich ist der Umstand, dass der Bisphosphanligand eine Additionsreaktion mit dem bei der Reaktion entstehenden Chloroformmolekül eingegangen ist. Der Brückenligand liegt in **14** abgesättigt vor. Am endständigen Kohlenstoffatom C6 wurde eine neue Bindung zu einer CCl₃-Gruppe geknüpft.

Die Kristallstruktur konnte zwar bestimmt werden, jedoch sind ist der Datensatz nicht gut. Sowohl die schlechten Gütefaktoren (*R*, *R*_w, *S*) als auch hohen, nicht zugeordneten Restelektronendichten (siehe Tabelle 32) zeigen dies an. Vermutlich wurde für das Röntgenbeugungsexperiment kein Einkristall verwendet. Es konnten im Laufe dieser Arbeit jedoch keine bessere Messung an Einkristallen durchgeführt werden.

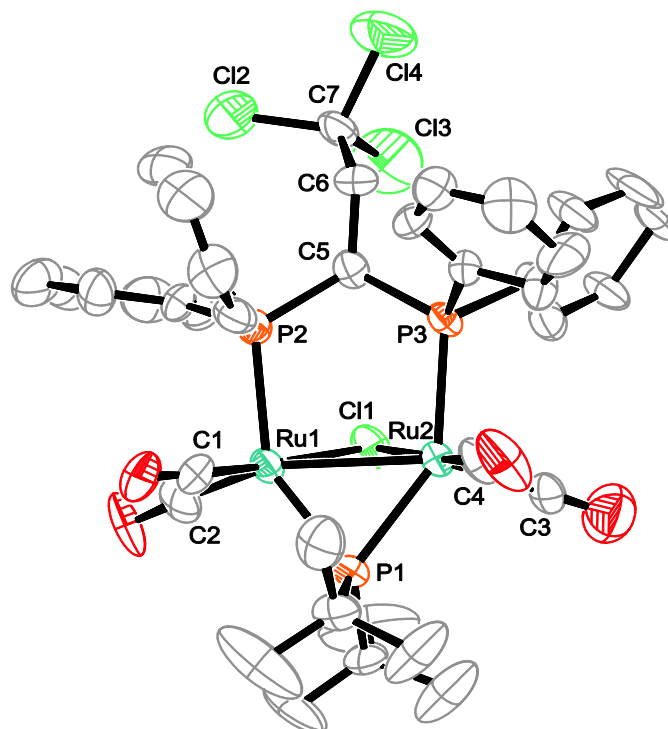


Abbildung 69: ORTEP-Darstellung von **14**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7537(14)–2.7738(16), Ru1–Cl1 2.409(4)–2.463(3), Ru2–Cl1 2.445(3)–2.467(3), Ru1–P1 2.360(4)–2.378(4), Ru2–P1 2.353(4)–2.361(4), Ru1–P2 2.384(4)–2.411(4), Ru2–P3 2.364(4)–2.379(4), Ru1–Cl1–Ru2 68.08(8)–69.69(9), Ru1–P1–Ru2 71.18(11)–72.01(12).

2.11.3.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**13c**)

Bei der Reaktion von **1e** mit Tetrachlormethan bei Raumtemperatur entsteht nach fünf Minuten eine gelbe Lösung. Nach Umkristallisation wird $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**13c**) als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 76 % erhalten. Durch Diffusion von Aceton in eine Lösung von **13c** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexmolekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ und ein Molekül Aceton. **13c** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Chlorido- und einen dppa-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden. Die Aminogruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom des Acetonmoleküls aus.

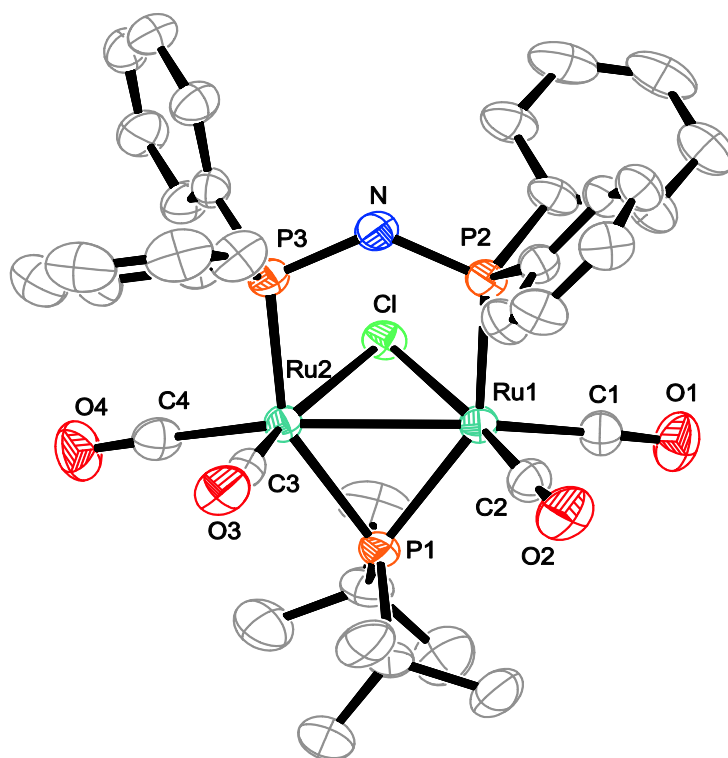


Abbildung 70: ORTEP-Darstellung von **13c**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7037(4), Ru1–Cl 2.4432(9), Ru2–Cl 2.4871(9), Ru1–C1 1.894(4), Ru1–C2 1.843(4), Ru2–C3 1.838(4), Ru2–C4 1.914(4), Ru1–P1 2.4157(11), Ru2–P1 2.3971(10), Ru1–P2 2.3756(11), Ru2–P3 2.3361(10), P2–N 1.689(3), P3–N 1.684(4), Ru1–Cl–Ru2 66.51(2), Ru1–P1–Ru2 68.36(3), P2–N–P3 126.3(2).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Signalaar (t und d) zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen sind typisch für einen verbrückenden Phosphanidoliganden und einen verbrückenden PNP-Liganden. Im ^1H -NMR wird ersichtlich, dass das Amin noch protoniert vorliegt und sich kein hydridisches, verbrückendes Wasserstoffatom mehr zwischen den Rutheniumatomen befindet.

2.11.3.3 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**13d**)

Beim Rühren von **1g** in CCl_4 bei Raumtemperatur tritt nach fünf Minuten ein Farbwechsel von violett nach gelb auf. Nach Umkristallisation des Rückstands erhält man $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**13d**) als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 62 %. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **13d** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexmolekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ und ein halbes Molekül Dichlormethan. **13d** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Chlorido- und einen dpppha-Liganden verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

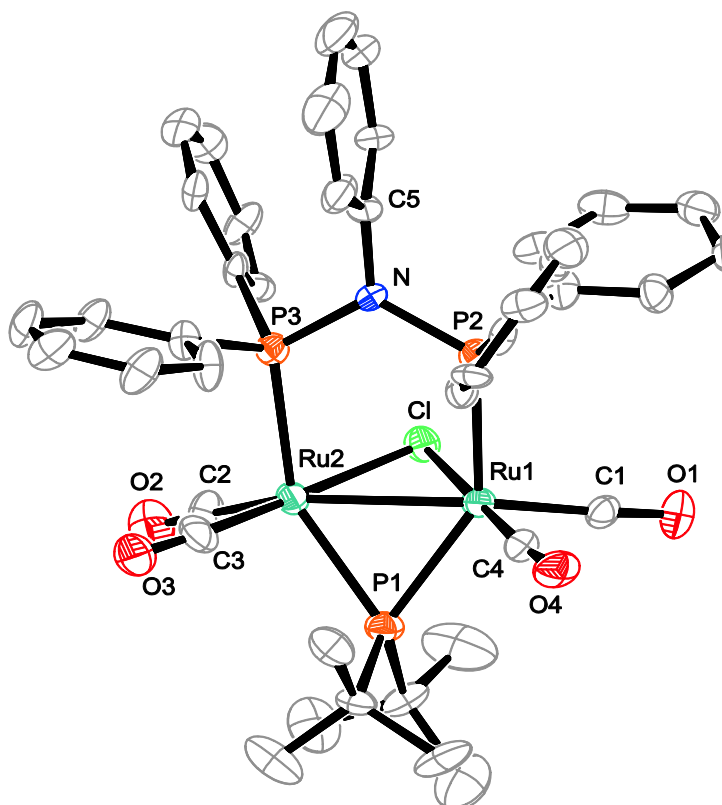


Abbildung 71: ORTEP-Darstellung von **13d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.7628(17), Ru1–Cl 2.459(3), Ru2–Cl 2.466(3), Ru1–C1 1.894(15), Ru2–C2 1.864(16), Ru2–C3 1.850(16), Ru1–C4 1.838(16), Ru1–P1 2.374(4), Ru2–P1 2.371(4), Ru1–P2 2.364(4), Ru2–P3 2.377(4), P2–N 1.733(9), P3–N 1.740(10), N–C5 1.441(18), Ru1–Cl–Ru2 68.24(9), Ru1–P1–Ru2 71.23(12), P2–N–P3 120.2(6). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N–C5: 0.043(10) Å (N).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (t und d) mit gleicher Kopplungskonstante ($^2J_{\text{P,P}} = 176$ Hz). Das Triplettssignal des verbrückenden Phosphanids zeigt sich im tiefen Feld bei 276 ppm, während die äquivalenten Phosphoratome des dpppha-Liganden ein Dublett bei 99 ppm ergeben. Im ^1H -NMR-Spektrum sind nur Multiplettsignale für die Phenyl- und *tert.*-Butyl-Gruppen zu beobachten.

2.11.3.4 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**13e**)

Bei der Reaktion von **1h** mit Tetrachlormethan bei Raumtemperatur entsteht nach fünf Minuten eine gelbe Lösung. Nach Umkristallisation wird $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 72 % erhalten. Durch Diffusion von Ethanol in eine Lösung von **13e** in Dichlormethan entstehen über Nacht gelbe Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält das Komplexmolekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ und ein halbes Molekül Dichlormethan. **13e** besteht aus zwei Rutheniumatomen, die über einen Phosphanido-, einen Chlorido- und einen dppbza-Liganden

verbrückt sind. Zusätzlich sind jeweils zwei Carbonylgruppen terminal an den Rutheniumatomen gebunden.

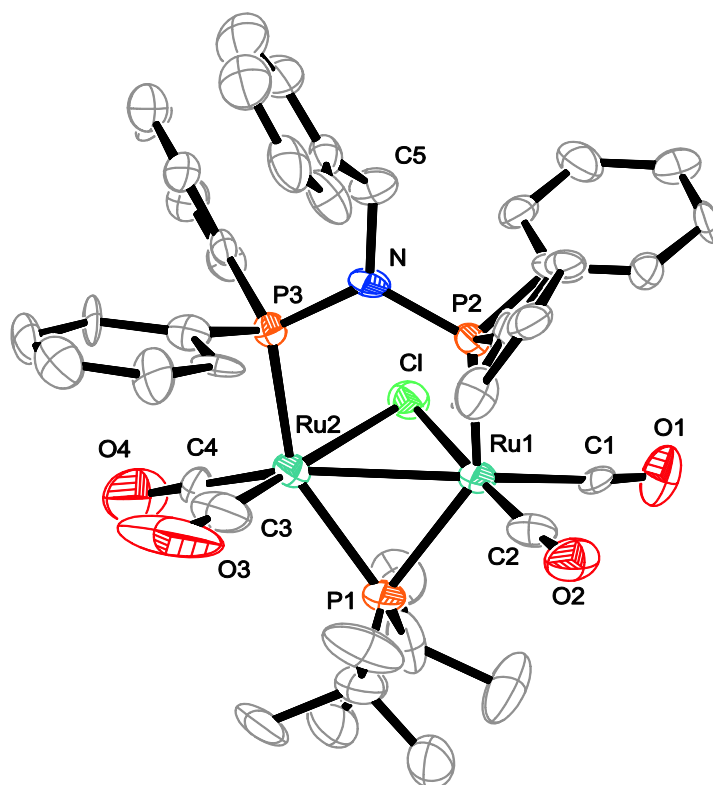


Abbildung 72: ORTEP-Darstellung von **13e**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 2.731(2), Ru1–Cl 2.472(5), Ru2–Cl 2.472(4), Ru1–C1 1.924(19), Ru1–C2 1.843(19), Ru2–C3 1.83(2), Ru2–C4 1.90(2), Ru1–P1 2.368(5), Ru2–P1 2.364(5), Ru1–P2 2.355(4), Ru2–P3 2.363(5), P2–N 1.720(14), P3–N 1.731(12), N–C5 1.51(2), Ru1–Cl–Ru2 67.06(11), Ru1–P1–Ru2 70.52(14), P2–N–P3 119.4(7). Maximale Abweichung aus der least-squares-Ebene^[41] P2–P3–N–C5: 0.072(12) Å (N).

Die Kristallstruktur konnte zwar bestimmt werden, jedoch sind ist der Datensatz nicht gut. Sowohl die schlechten Gütefaktoren (R , R_w , S) als auch hohen, nicht zugeordneten Restelektronendichten (siehe Tabelle 32) zeigen dies an. Es konnten im Laufe dieser Arbeit jedoch keine bessere Messung an Einkristallen durchgeführt werden.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entsprechen denen der strukturell sehr ähnlichen Verbindung **13d**. Im ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch zusätzlich zu den Signalen der aromatischen und aliphatischen Wasserstoffatome ein Triplett für die benzyliche CH_2 -Gruppe zu erkennen.

2.12 Nitrosylkomplexe von zweikernigen Eisenverbindungen

Da die Synthese neuer Hyponitritokomplexe über Umsetzungen von koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexen mit Stickstoffmonoxid glatt und in guten Ausbeuten abläuft (Kapitel 2.4), lag es nahe, diese Umsetzungen mit anderen ungesättigten Verbindungen mit formalen Metall-Metall-Doppelbindungen zu reproduzieren. Hier boten sich zweikernige Verbindungen der allgemeinen Formel $[MM'(\mu\text{-PR}_2)(\mu\text{-PR}'_2)(\text{CO})_5]$ ($M = \text{Fe}$, $M' = \text{Fe}$, Ru , $R = \text{tBu}$, $R' = \text{tBu}$, Cy) an, die durch literaturbekannte Synthesen zugänglich sind.^[58, 59]

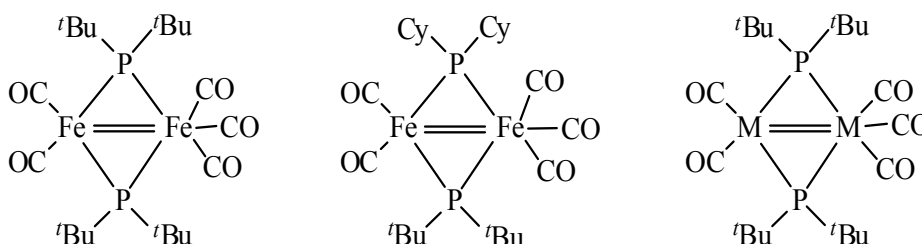


Abbildung 73: Strukturformeln der koordinativ ungesättigten Ausgangskomplexe ($M = \text{Fe}$, Ru).

Zu Beginn der Studien wurde versucht, unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Synthese von **2a–g** die Reaktionen in aromatischen Lösungsmitteln bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Dabei zeigte sich, dass keine Bildung von Hyponitritokomplexen stattfindet, sondern nur Substitutionsreaktionen von Carbonylliganden unter Bildung von Nitrosylkomplexen ablaufen. Im Folgenden wurde auf Kühlung der Ansätze verzichtet, was zu einer Steigerung der Ausbeute führte.

2.12.1 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2]$ (**15**)

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_5]$ mit Stickstoffmonoxid in Toluol bei 60°C tritt ein Farbumschlag von grün nach braun auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Pentan gelöst. Bei -20°C fallen rotbraune Kristallblöcke von **15** in einer Ausbeute von 21 % aus. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/m$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2]$ (**15**). Die beiden Eisenzentren sind über zwei Di-*tert*.-butylphosphanidogruppen verbrückt. An jedem Metallatom ist je eine Nitrosylgruppe gebunden. Zwei Carbonylliganden sind an ein Eisenatom gebunden, während der dritte Carbonylligand an das zweite Eisenatom koordiniert vorliegt. Die Nitrosyl- und Carbonylliganden des Eisenatoms Fe_2 liegen aufeinander fehlgeordnet vor. So ist im Kristall zu 60 % die *cis*- und zu 40 % die *trans*-Konfiguration zu beobachten. Abbildung 74 zeigt beide Splitlagen nebeneinander.

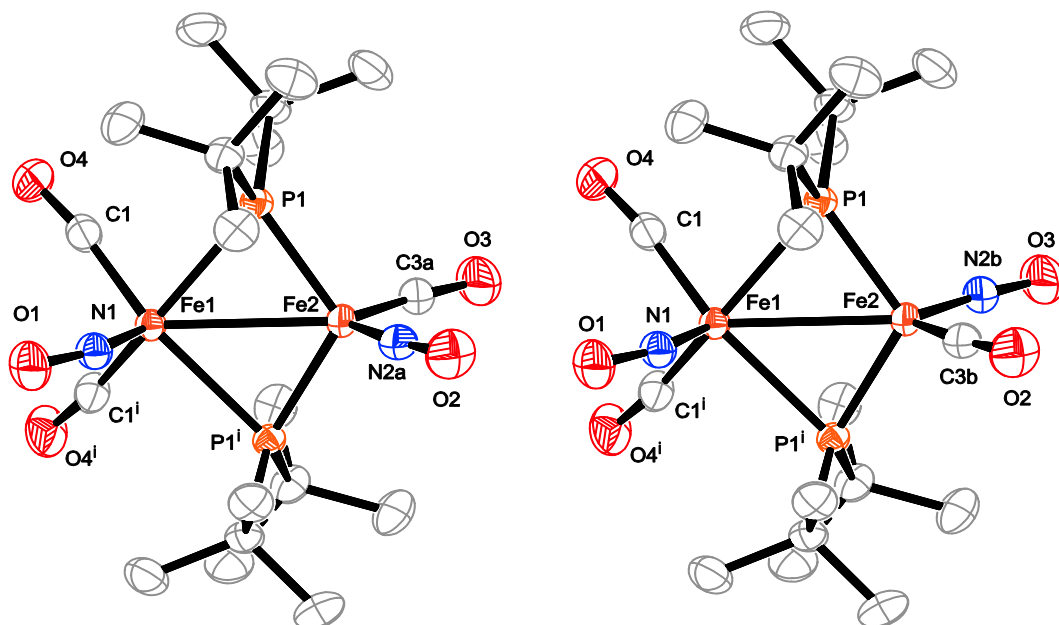


Abbildung 74: ORTEP-Darstellung von **15**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: $^1x, -y, z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Fe1–Fe2 2.7455(6), Fe1–P1 2.4228(6), Fe2–P1 2.1453(5), Fe1–N1 1.678(2), Fe1–C1 1.781(2), Fe2–N2a 1.697(3), Fe2–N2b 1.712(3), Fe2–C3a 1.712(3), Fe2–C3b 1.697(3), Fe1–P1–Fe2 73.60(2), Fe1–N1–O1 157.4(2), Fe1–C1–O4 172.8(2), Fe2–N2a–O2 168.5(3), Fe2–N2b–O3 170.0(3).

Das $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der gelösten Kristalle weist zwei Singulettssignale bei etwa 400 ppm auf. Die Intensitäten der Signale stimmen in etwa mit dem prozentualen Auftreten der beiden Teillagen im Kristall überein. So kann eine Zuordnung des *cis*- bzw. *trans*-Produkts im NMR-Spektrum vorgenommen werden.

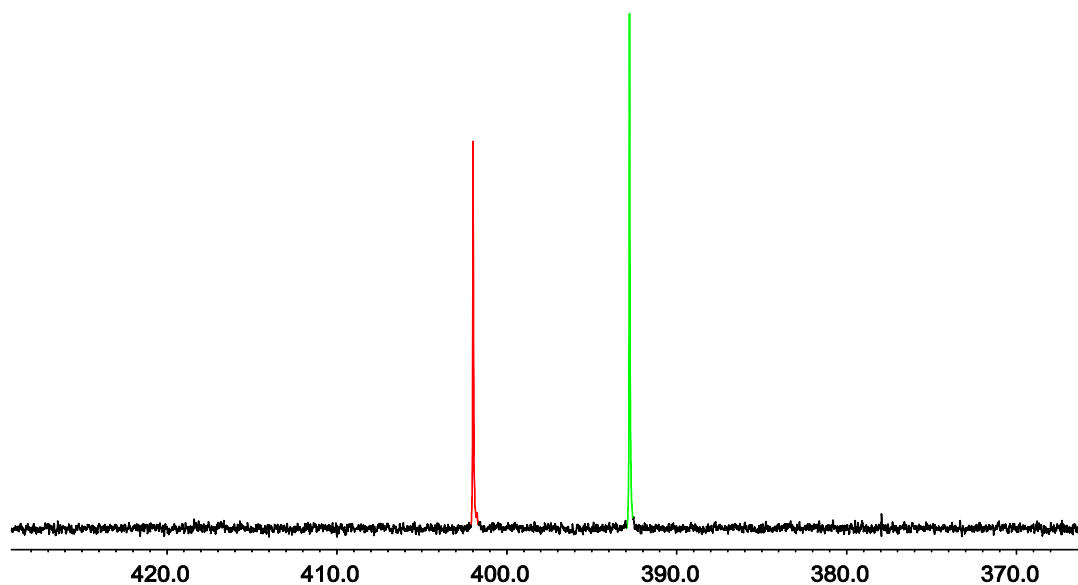


Abbildung 75: $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **15** in CD_2Cl_2 . Rot: *trans*-Produkt, grün *cis*-Produkt.

Im Festkörper-IR-Spektrum sind neben den CO-Banden auch drei Signale für NO-Streckschwingungen bei 1734, 1711 und 1682 cm^{-1} zu beobachten.

2.12.2 $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_4]$ (**16**)

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ mit Stickstoffmonoxid in Toluol bei 60 °C tritt ein Farbumschlag von grün nach braun auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Pentan gelöst. Bei –20 °C fallen rotbraune Kristallblöcke von **16** aus. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_4]$ (**16**). Die beiden Eisenatome sind über eine Di-*tert*.-butyl-phosphanido- und eine Dicyclohexylphosphanido-Gruppe verbrückt. Zusätzlich sind an jedem Eisenatom zwei terminal gebundene Nitrosylgruppen vorhanden. Die sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl- und *tert*.-Butyl-Gruppen sind stark fehlgeordnet. In Abbildung 76 ist die am höchsten besetzte Lage gezeigt.

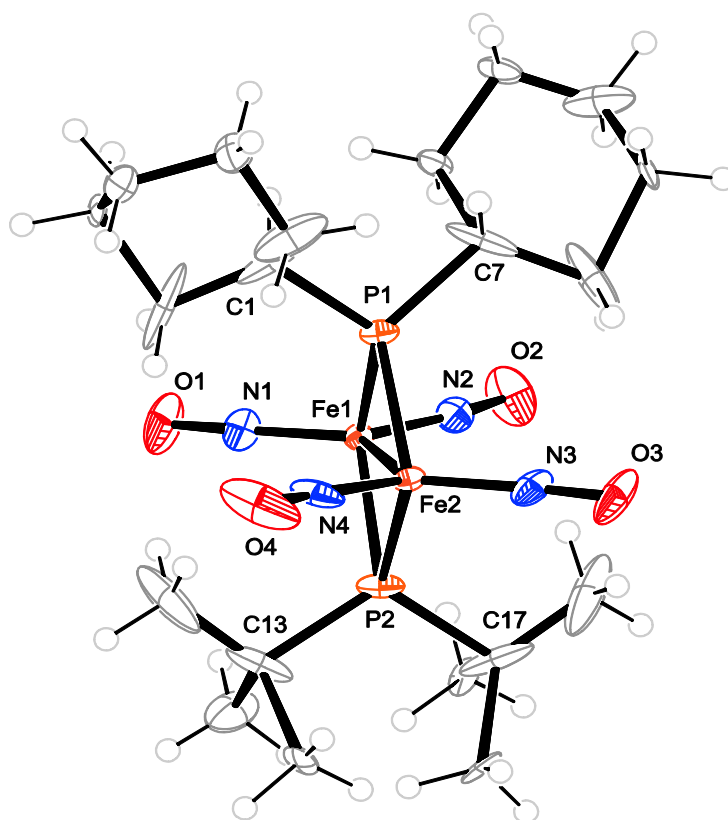


Abbildung 76: ORTEP-Darstellung von **16**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Fe1–Fe2 2.7295(6), Fe1–P1 2.2259(10), Fe1–P2 2.2563(10), Fe2–P1 2.2445(10), Fe2–P2 2.2570(10), Fe1–N1 1.652(3), Fe1–N2 1.643(3), Fe2–N3 1.643(3), Fe2–N4 1.646(3), Fe1–P1–Fe2 75.26(3), Fe1–P2–Fe2 74.42(3), Fe1–N1–O1 172.5(3), Fe1–N2–O2 173.0(3), Fe2–N3–O3 170.4(3), Fe2–N4–O4 168.9(3).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für die beiden Phosphanidogruppen je ein Dublett zu beobachten. Im IR-Spektrum sind keine Banden für Carbonylgruppen mehr zu sehen. Die Nitrosylgruppen ergeben zwei scharfe Signale bei 1730 und 1698 cm^{-1} .

Ähnliche Strukturen, wie bei **16** zu beobachten, wurden von Wojcicki und Mitarbeitern beschrieben. Die Gruppe konnte Komplexe des Typs $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-PR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) synthetisieren und sie anhand von spektroskopischen Daten aufklären.^[60]

2.12.3 $[\text{FeRu}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{NO})_2(\text{CO})_3]$ (**17**)

Bei der Umsetzung von $[\text{FeRu}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_5]$ mit Stickstoffmonoxid bei Raumtemperatur in Toluol tritt ein Farbumschlag von blau nach braun auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Pentan gelöst. Bei -20°C fallen rotbraune Kristallblöcke von **17** aus. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{FeRu}(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2]$ (**17**). Die beiden Metallzentren sind über zwei Di-*tert*.-butyl-phosphanidogruppen verbrückt. An jedes Metallatom ist je eine Nitrosylgruppe gebunden. Zwei Carbonylliganden sind an ein Zentralatom gebunden, während der dritte Carbonylligand an das andere Zentralatom koordiniert vorliegt.

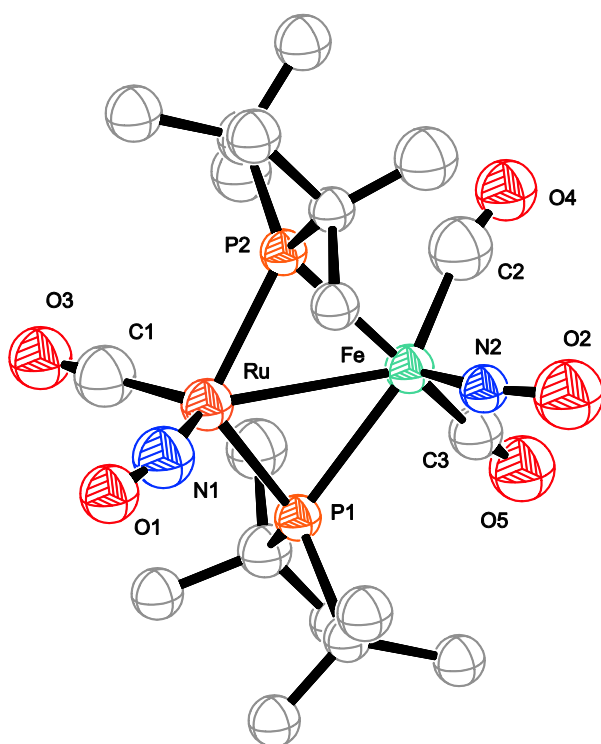


Abbildung 77: ORTEP-Darstellung von **17**. Es sind isotrope Auslenkungen gezeigt. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Es ist nur die höher besetzte Teillage dargestellt. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): M1–M2 2.832(4), M1–P1 2.253(8), M1–P2 2.241(8), M2–P1 2.474(8), M2–P2 2.475(8), M1–N1 1.79(3), M2–N2 1.640(18), M1–N1–O1 160(2), M1–C1–O3 176(3), M2–N2–O2 150.5(19), M2–C2–O4 166(3), M2–C3–O5 175(2).

Im Kristall liegen die Zentralmetalle Ruthenium und Eisen aufeinander fehlgeordnet vor. Nach der Verfeinerung ergibt sich die höher besetzte Teillage mit M1 = Ru und M2 = Fe mit einer Häufigkeit von 79%. Zudem liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit der Nitrosylligand N2O2 auf der Carbonylgruppe C2O4 fehlgeordnet vor. Dieses Problem lässt sich jedoch aufgrund des schlechten Datensatzes (siehe Tabelle 34) nicht mehr verfeinern. Auch eine anisotrope Verfeinerung der Struktur ist nicht mehr möglich.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Singulettssignale bei 363 und 356 ppm zu sehen. Es ist anzunehmen, dass wie bei Verbindung **15** eine *cis*- und eine *trans*-Modifikation des Komplexes existiert. Hier ist es aufgrund der schlechten Qualität des Kristalls jedoch nicht möglich in der Struktur die unterschiedlichen Modifikationen zu verfeinern und somit Rückschlüsse auf das NMR-Spektrum ziehen zu können. Eine Zuordnung der Signale wäre somit reine Spekulation. Die Nitrosylgruppen sind im IR-Spektrum als breite Bande bei 1694 cm^{-1} zu sehen.

2.13 Hyponitritverbindungen der Tetrele

Wie bereits *Beck* und *Wiberg* berichteten sind Hyponitritverbindungen der Tetrele über Salzeliminierungen darstellbar.^[26, 56] Die Halogenverbindungen der Metalle werden hierbei mit *trans*-Silberhyponitrit umgesetzt. Unter Abspaltung des jeweiligen Silberhalogenids bildet sich dabei eine *trans*-Hyponitrit-verbrückte Verbindung aus. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals Einkristallstrukturanalysen an diesen Verbindungen durchgeführt werden.^[61]

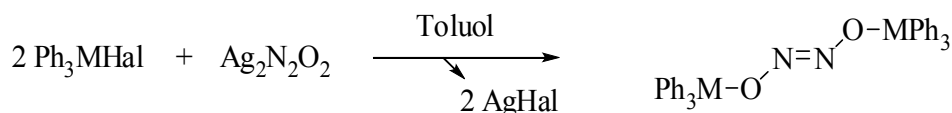


Abbildung 78: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese der Verbindungen **18–20** (Hal = Cl, Br, I; M = Ge, Sn, Pb).

2.13.2 Bis(triphenylgermyl)*trans*-hyponitrit (**18**)

Die Umsetzung von Triphenylgermaniumbromid mit Silberhyponitrit bei Raumtemperatur in Toluol führt nach Abfiltrieren des Silberbromidniederschlags zu einer farblosen Lösung. Nach dreifachem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether erhält man Bis(triphenylgermanium)-*trans*-hyponitrit (**18**) in 51 %iger Ausbeute als mikrokristallines Pulver. Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine Lösung von **18** in Toluol erhält man nach einer Woche farblose Kristallblöcke. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit zwölf Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Molekülfragmente von **18**. Ein Fragment ist zur Hälfte zu sehen, das zweite ist nur zu einem Sechstel vorhanden und zudem stark fehlgeordnet. In Abbildung 79 ist deswegen nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit dargestellt. **18** besteht aus zwei Triphenylgermanium-Einheiten, welche über eine *trans*-Hyponitrit-Gruppe verbrückt vorliegen. Hierbei sind jeweils die Sauerstoffatome an das Germanium gebunden.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren sind nur die Signale der Phenylgruppen zu erkennen. In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnten stets nur Zersetzungsprodukte der Verbindung beobachtet werden.

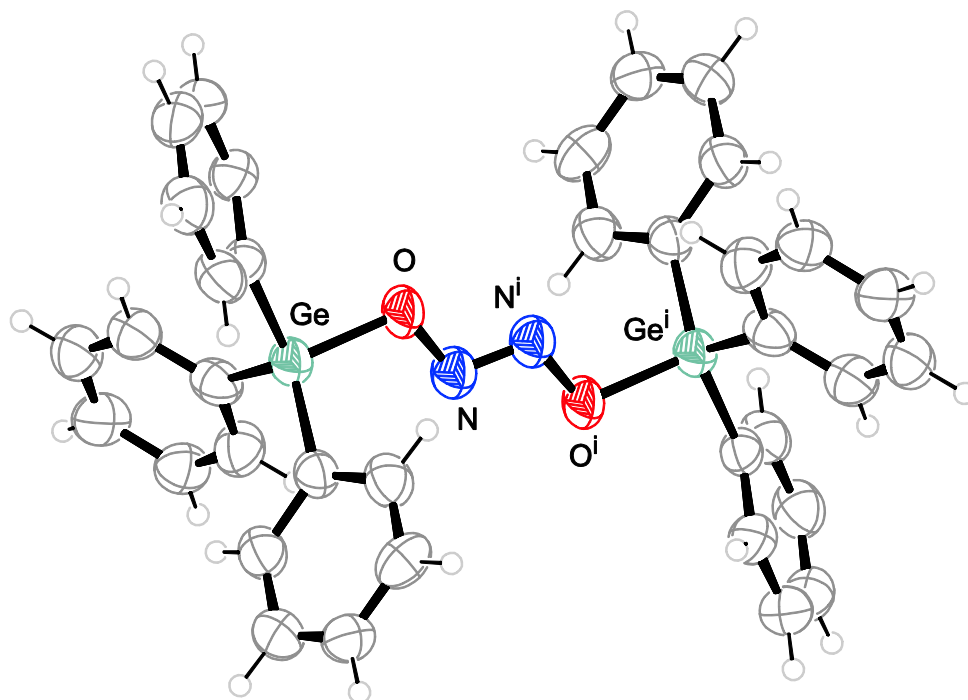


Abbildung 79: ORTEP-Darstellung von **18**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Molekül; Symmetrie-Operation: $^i 1/3 - x, 2/3 - y, 2/3 - z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ge–O 1.824(5), N–O 1.388(8), N–Nⁱ 1.225(8), Ge–O–N 110.6(4), Nⁱ–N–O 108.5(6).

2.13.3 Bis(triphenylstannyl)*trans*-hyponitrit (**19**)

Setzt man Triphenylzinnchlorid mit *trans*-Silberhyponitrit in Toluol bei Raumtemperatur um, erhält man nach Abfiltrieren des Silberchloridniederschlags eine farblose Lösung. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether entstehen nach 4 Wochen farblose Kristallblöcke von Ph₃Sn(μ -ONNO)SnPh₃ (**19**). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält vier unabhängige, halbe Moleküle. **19** besteht aus zwei Triphenylzinn-Einheiten, welche über eine *trans*-Hyponitrit-Gruppe verbrückt vorliegen. Hierbei sind jeweils die Sauerstoffatome an das Zinn gebunden. Zusätzlich kann eine bindende Wechselwirkung zwischen Sn und Nⁱ bzw. Snⁱ und N beobachtet werden. Der Abstand der Atome ist mit 2.80–2.84 Å zwar etwa 0.70 Å größer als die Summe der kovalenten Radien für eine Einfachbindung,^[62] jedoch unterschreitet er die Summe der van-der-Waals-Radien deutlich.^[63]

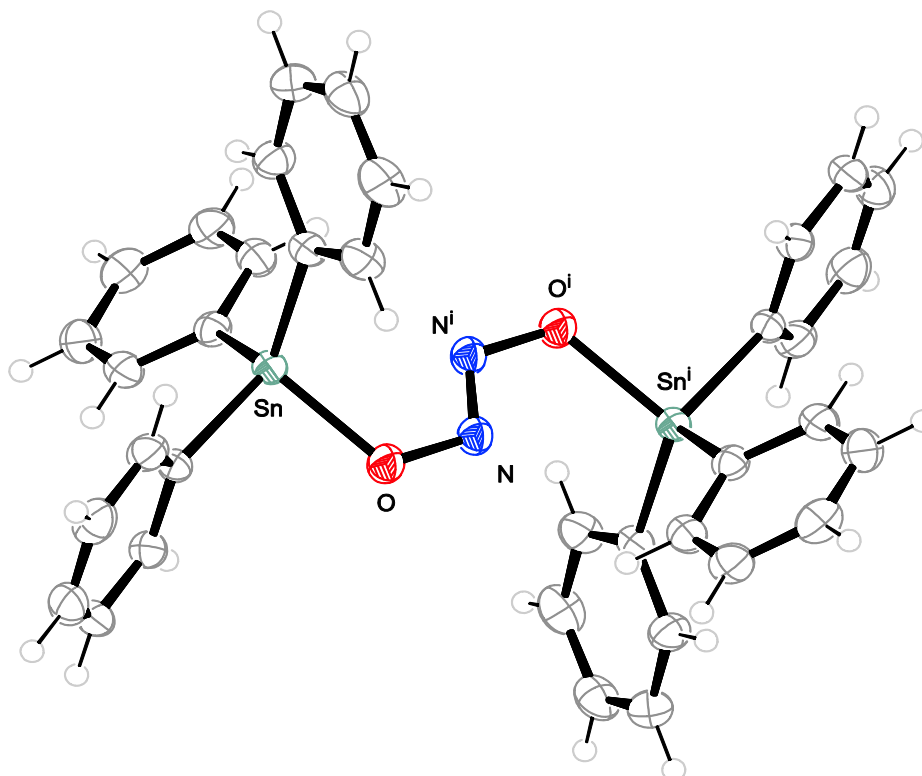


Abbildung 80: ORTEP-Darstellung von **19**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül; Symmetrie-Operation: i $1 - x, 1 - y, -z$. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Sn–O 2.062(2)–2.069(2), Sn···Nⁱ 2.799(3)–2.843(2), N–O 1.365(3)–1.372(3), N–Nⁱ 1.231(5)–1.240(5), Sn–O–N 115.6(2)–117.0(2), O–Sn–Nⁱ 49.03(8)–49.73(10), Nⁱ–N–O 110.8(3)–111.6(3).

Die Signale der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren zeigen die Phenylgruppen in den üblichen Erwartungsbereichen. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist ein Singulett bei -88 ppm zu erkennen, was einer Koordinationszahl von vier entspricht. In den massenspektrometrischen Untersuchungen lässt sich stets nur das Zersetzungsprodukt $\text{Ph}_3\text{SnOSnPh}_3$ [$\text{M}^+ - \text{N}_2\text{O}$] beobachten. Dies deckt sich mit den thermolytischen Untersuchungen von *Beck et al.*, der beim Erhitzen von **19** dieses Produkt in Form farbloser Kristallplatten erhielt.^[26]

2.13.4 Bis(triphenylplumbyl)*trans*-hyponitrit (**20**)

Bei der Reaktion von Triphenylbleiiodid mit *trans*-Silberhyponitrit in Toluol bei Raumtemperatur, erhält man nach Abfiltrieren des entstehenden Silberiodids eine farblose Lösung. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether entstehen nach 6 Wochen farblose Kristallblöcke von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\mu\text{-ONNO})\text{PbPh}_3$ (**20**). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eineinhalb Moleküle. **20** besteht aus zwei Triphenylblei-Einheiten, welche über eine *trans*-Hyponitrit-Gruppe verbrückt sind. Hierbei sind jeweils die Sauerstoffatome an das

Blei gebunden. Zusätzlich liegt eine bindende Wechselwirkung zwischen den Stickstoff- und den Metallatomen vor. Die Abstände der Atome (Pb1–N2 bzw. Pb2–N1) sind hierbei etwa 0.70 Å größer als die kovalenten Radien für eine Einfachbindung.^[62] Allerdings wird die Summe der van-der-Waals-Radien um ca. 0.75 Å unterschritten.^[63]

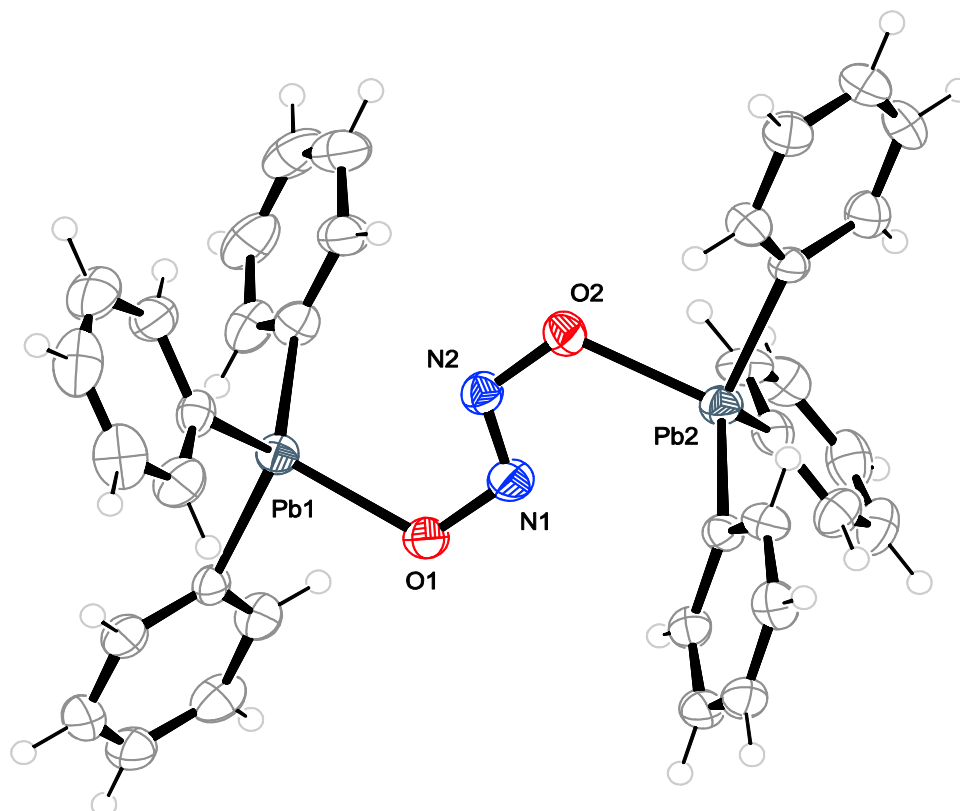


Abbildung 81: ORTEP-Darstellung von **20**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pb1–O1 2.198(4), Pb2–O2 2.188(5), Pb1···N2 2.851(6), Pb2···N1 2.901(6), O1–N1 1.368(8), O2–N2 1.355(8), N1–N2 1.246(9), Pb1–O1–N1 114.0(4), Pb2–O2–N2 115.8(4), O1–N1–N2 111.2(5), O2–N2–N1 112.4(5).
2. unabhängiges Molekül: Pb3–O3 2.208(6), Pb3···N3' 2.878(6), O3–N3 1.364(8), N3–N3' 1.252(8), Pb3–O3–N3 114.4(4), O3–N3–N3' 112.2(6).

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren sind nur die Signale der Phenylgruppen zu erkennen. In den massenspektrometrischen Untersuchungen konnten stets nur Zersetzungsprodukte der Verbindung beobachtet werden.

2.14 Weitere Kristallstrukturen

2.14.1 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-I})(\text{I})_2(\mu\text{-dppm})_2]$ (21)

Im Laufe dieser Arbeit wurden weitere koordinativ ungesättigte Komplexe auf deren Reaktivität gegenüber Stickstoffmonoxid untersucht. *Shiu et al.* beschrieben einen dinuklearen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})_2\text{I}_2]$ mit formaler Ru-Ru-Dreifachbindung,^[64] dessen Reaktivität gegenüber Stickstoffmonoxid noch nicht untersucht wurde. Aufgrund des Elektronenreichtums der Verbindung ist eine reduktive Dimerisierung von NO zu $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ denkbar.

Die Umsetzung von $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-dppm})_2\text{I}_2]$ ^[64, 65] mit Stickstoffmonoxid in Toluol bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ führt nach 10 Minuten zu einem Farbwechsel von orange nach rot. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether werden rote Kristalle in geringer Ausbeute erhalten.

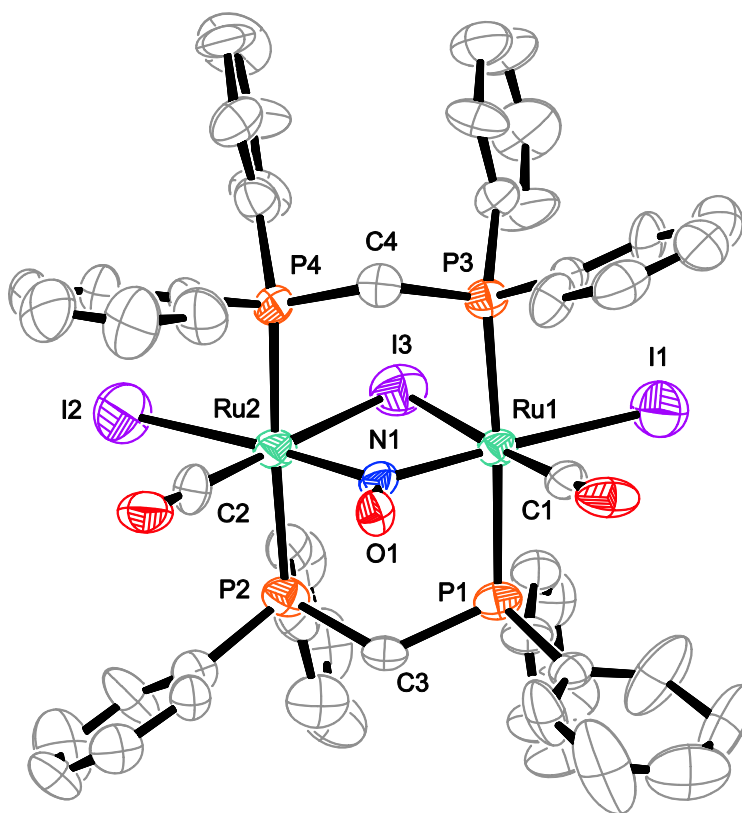


Abbildung 82: ORTEP-Darstellung von **21**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 3.3146(18), Ru1–I1 2.7818(17), Ru1–I3 2.729(3), Ru1–P1 2.399(5), Ru1–P3 2.401(4), Ru1–N1 2.022(12), Ru1–C1 1.888(19), Ru2–I2 2.786(2), Ru2–I3 2.772(3), Ru2–P2 2.392(5), Ru2–P4 2.401(5), Ru2–N1 1.958(14), Ru2–C2 1.912(17), N1–O1 1.202(16), I1–Ru1–I3 92.58(8), Ru1–I3–Ru2 74.11(8), I2–Ru2–I3 95.95(7), Ru1–N1–Ru2 112.8(6), P1–Ru1–P3 174.52(15), P2–Ru2–P4 174.92(14).

Die Verbindung kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-I})(\text{I})_2(\mu\text{-dppm})_2]$ **21** und ein Molekül Dichlormethan. Die Rutheniumatome sind oktaedrisch von den Liganden umgeben. Hierbei wirken zwei dppm-Moleküle, eine Nitrosylgruppe und ein Iodid als Brückenliganden. Zusätzlich sind an jedem Rutheniumatom terminal ein Iodid und eine Carbonylgruppe gebunden.

Aufgrund der geringen Ausbeute konnten keine umfassenden analytischen Untersuchungen durchgeführt werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, das aus der Reaktionslösung aufgenommen wurde ist eine Vielzahl von Verbindungen mit Signalen zwischen 0 und 24 ppm zu erkennen. Eine Zuordnung von Verbindung **21** ist daher nicht möglich.

2.14.2 $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$ (**22**)

Beim Versuch einen zu **1a** analogen Komplex mit Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) herzustellen konnte kein Produkt der Formel $[\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$ isoliert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist eine Vielzahl von Produkten erkennbar, welche jedoch nicht zugeordnet werden können. Trotzdem ist es durch Abkühlen der Reaktionslösung gelungen einige rote Kristallstäbchen zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle. Die Verbindung besteht aus zwei Rutheniumatomen, welche über zwei Phosphanidoliganden verbrückt sind. An jedem Rutheniumatom sind außerdem je zwei Carbonylliganden und ein Phosphanligand gebunden. Anhand der Kristallstruktur wird ersichtlich, dass in der Reaktionslösung Folgereaktionen ablaufen. Der Biss des dppe-Liganden ist offensichtlich zu groß, um die beiden Rutheniumatome zu überbrücken. Stattdessen spaltet sich eine Phenylgruppe ab und das Phosphoratom P4 wirkt als verbrückendes Phosphanid. Der andere Arm des Liganden und ein Di-*tert.*-butyl-phosphan-Ligand liegen terminal gebunden vor.

Aufgrund der geringen Ausbeute an Kristallen und der schlechten Reproduzierbarkeit der Synthese konnte keine weitere Analytik der Verbindung durchgeführt werden.

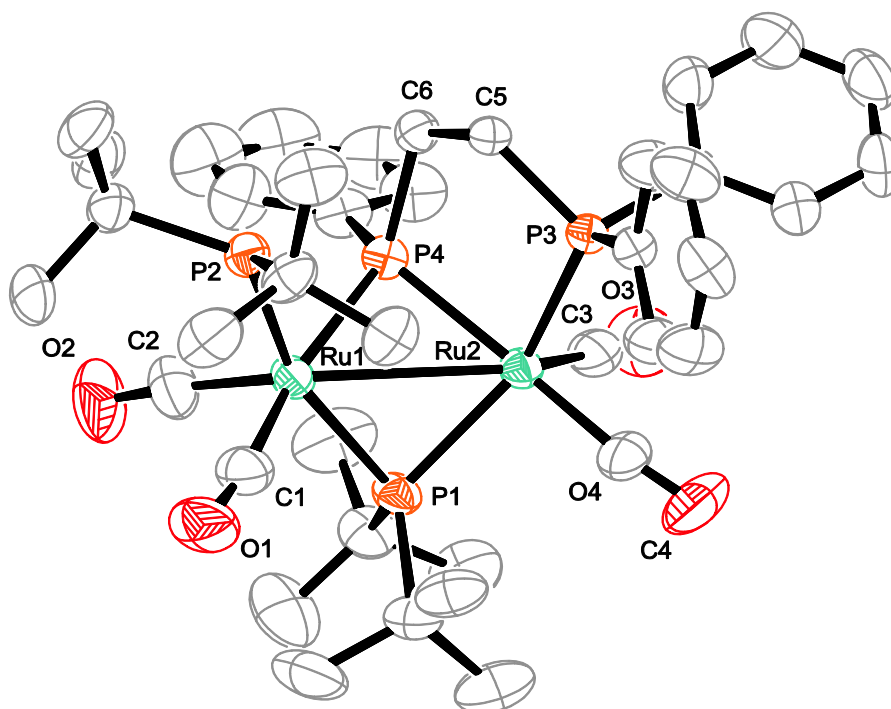


Abbildung 83: ORTEP-Darstellung von **22**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit abgebildet. Auf die Abbildung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Ru2 3.0628(4), Ru1–P1 2.3865(11), Ru1–P2 2.4310(11), Ru1–P4 2.3747(11), Ru2–P1 2.3630(10), Ru2–P3 2.3480(10), Ru2–P4 2.3539(11), Ru1–C1 1.884(5), Ru1–C2 1.856(4), Ru2–C3 1.864(5), Ru2–C4 1.903(5), P3–C5 1.831(5), P4–C6 1.863(4), C5–C6 1.530(5), Ru1–P1–Ru2 80.31(3), Ru1–P4–Ru2 80.74(4).
2. unabhängiges Molekül: Ru1–Ru2 3.0841(4), Ru1–P1 2.3670(12), Ru1–P2 2.4154(11), Ru1–P4 2.3746(13), Ru2–P1 2.3580(12), Ru2–P3 2.3501(10), Ru2–P4 2.3571(12), Ru1–C1 1.876(5), Ru1–C2 1.861(4), Ru2–C3 1.872(5), Ru2–C4 1.893(5), P3–C5 1.841(5), P4–C6 1.860(5), C5–C6 1.529(6), Ru1–P1–Ru2 81.49(4), Ru1–P4–Ru2 81.35(4).

3 Diskussion

3.1 Bildung der Hyponitritoliganden

3.1.1 Umsetzungen mit Stickstoffmonoxid

Die Frage, wie die Bildung des Hyponitritoliganden im Detail abläuft konnte im Verlauf dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Es konnten jedoch einige wichtige Erkenntnisse gesammelt werden, aus denen Schlüsse zum Ablauf der N-N-Kopplung der beiden Stickstoffmonoxidmoleküle gezogen werden können.

Die Annahme, dass sich aus den kooordinativ ungesättigten Komplexen **1** mit gasförmigem Stickstoffmonoxid intermediär ein Dinitrosylkomplex bildet, der sich unter reduktiver Dimerisierung der beiden NO-Liganden zum Hyponitritokomplex umwandelt (vgl. Abbildung 84), konnte nicht bestätigt werden.

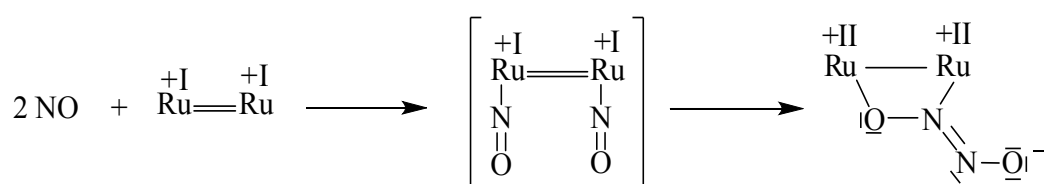


Abbildung 84: Hypothetisches Reaktionsschema zur Bildung der Hyponitritokomplexe über eine Dinitrosylzwischenstufe. Auf die Abbildung der anderen Liganden wurde verzichtet.

Mit den verwendeten spektroskopischen Mitteln konnten während der Synthesen keine Dinitrosylkomplexe nachgewiesen werden. Selbst bei Tieftemperatur-NMR-Messungen an den Reaktionslösungen waren nur die bereits gebildeten Hyponitritokomplexe zu beobachten. Auch die Versuche die Mononitrosylkomplexe **9a–h** und **10a–d** mit einem weiteren Äquivalent NO bzw. NO⁺ zu den entsprechenden Hyponitritokomplexen umzusetzen, gelang nicht. Hierbei konnten nur die eingesetzten Edukte nachgewiesen werden.

Wahrscheinlicher erscheint die Bildung des Hyponitrits aus einem vorgebildeten dimeren Stickstoffmonoxid unter anschließender Reduktion am Metallkomplex (Abbildung 85).

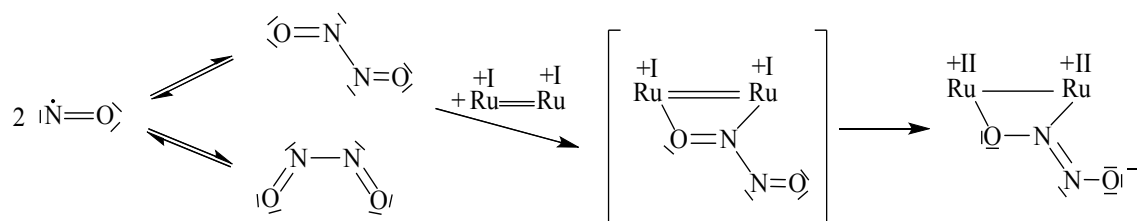


Abbildung 85: Hypothetisches Reaktionsschema zur Bildung der Hyponitritokomplexe **2a–g**. Auf die Abbildung der anderen Liganden wurde verzichtet.

Die Bildung eines Stickstoffmonoxid-Dimers ist bei den Versuchsbedingungen zur Synthese der Verbindungen **2a–g** denkbar. Vor allem die sehr niedrigen Temperaturen, aber auch das aromatische Lösungsmittel begünstigen die Dimerisierung des radikalischen Moleküls.^[48] In einem zweiten Schritt kann man sich die Koordination des Distickstoffdioxids an den Komplex unter Reduktion zum Hyponitrit vorstellen. Die gebildeten Komplexe werden zusätzlich durch den intramolekularen Kontakt zwischen dem freien Sauerstoffatom des Hyponitritliganden und einem Carbonylkohlenstoffatom im Festkörper nachweislich stabilisiert.

3.1.2 Salzmetathesen

Die Einführung des Hyponitritliganden über Salzmetathesen gelang nur bei den Halogenverbindungen der Triphenyltetrele Ph_3GeBr , Ph_3SnCl und Ph_3PbI . Die versuchten Umsetzungen der chloridoverbrückten Dirutheniumkomplexe **13a–e** mit Silberhyponitrit führten nicht zum Erfolg. Es konnten stets nur die unumgesetzten Edukte isoliert werden. Auch weitere Versuche zu Umsetzungen der Silber- und Natriumsalze des Hyponitrits mit Halogenidokomplexen wie z.B. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ führten nicht zur Bildung von Hyponitritokomplexen.

Beim Vergleich der Hyponitritverbindungen der Tetrele fällt auf, dass sich die Festkörperstrukturen deutlich unterscheiden. Das *trans*-Hyponitrition verknüpft im Bis(triphenylgermanium)hyponitrit (**18**) die beiden Metallfragmente „waagrecht“ in Form eines N. Bei der entsprechenden Zinn- und Bleiverbindung liegt das Hyponitrit „senkrecht“, S-förmig, zwischen den Metallatomen gebunden vor.



Abbildung 86: Strukturformeln der beiden Konformationsisomere (links: S-, rechts: N-Konformer).

Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte DFT-Rechnungen ergaben, dass die S-Konformere der höheren Homologen (Ge, Sn, Pb) die stabileren Isomere sind. Ist bei der Zinn- und der Bleiverbindung der Energieunterschied noch relativ groß, liegt bei der Germaniumverbindung nur ein geringer Energieunterschied zwischen den beiden konformereren Formen vor (Tabelle 18). Bei der nur berechneten Silizium- und Kohlenstoffverbindung stellt die N-Konformation die energetisch günstigere Anordnung dar. Hierbei ist zu beachten, dass nur bei der Kohlenstoffverbindung ein deutlicher Energieunterschied zugunsten der N-Konformation auftritt.

Tabelle 18: Auf B3LYP/6-31G-Niveau berechnete Energieunterschiede (ΔE_{tot}) aller N-Konformere im Vergleich zu den S-Konformeren.

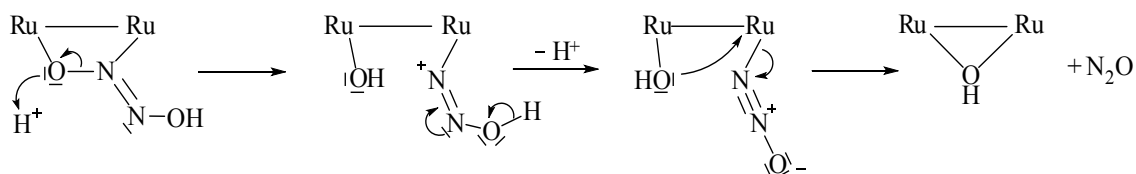
	$(\text{Ph}_3\text{Pb})_2\text{N}_2\text{O}_2$	$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{N}_2\text{O}_2$	$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{N}_2\text{O}_2$	$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{O}_2$	$(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{N}_2\text{O}_2$
$\Delta E_{\text{S}}/\text{kJmol}^{-1}$	0	0	0	0	0
$\Delta E_{\text{N}}/\text{kJmol}^{-1}$	44.52	33.37	5.77	-6.68	-37.15

Bei der S-Konformation kann in den Kristallstrukturen von **19** und **20** ein enger Kontakt zwischen den Metallatomen und den Stickstoffatomen beobachtet werden. Dieser stabilisiert die Struktur im Fall von Zinn und Blei deutlich. Beim Germanium scheint dieser Effekt nicht besonders ins Gewicht zu fallen. Die experimentell bestimmte N-Konformation steht jedoch im Gegensatz zur der Rechnung, aus der eine energetisch günstigere S-Konformation hervorgeht. Die Strukturen der analogen Silizium- und Kohlenstoffverbindung konnten nicht bestimmt werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass beide Verbindungen die energetisch günstigere N-Konformation ausbilden würden.

3.2 Bildung von N_2O als Schritt in NOR-Modellsystemen

3.2.1 Diruthenium-Hyponitrito-Komplexe

Bei der Untersuchung von NOR-Modellsystemen stellt sich die Frage wie im Komplex nach Bildung des Hyponitrits die N-O-Bindungsspaltung abläuft. Ein entscheidender Faktor scheint hier die Zugabe von Säure zu sein. Bei den untersuchten Dirutheniumkomplexen erfolgt die Spaltung des Hyponitrits – nach Protonierung des Liganden bei Erhitzen in protischen Lösungsmitteln – säurekatalysiert. Die protonierte Hyponitrito-Zwischenstufe wird auch in der Literatur bei biomimetischen Systemen nach dem *trans*-Mechanismus diskutiert und anhand von biophysikalischen Studien und DFT-Rechnungen belegt.^[27, 66, 67]

**Abbildung 87:** Vermuteter Mechanismus der Abspaltung von Lachgas aus **3a**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur der Hyponitritligand abgebildet.

Die Spaltung der O-N-Bindung als entscheidender Schritt geht mit der Protonierung des koordinierten Sauerstoffatoms einher. Im Folgeschritt spaltet sich am freien Sauerstoff das Proton ab. Das vorgebildete Lachgas-Molekül wird abgespalten und durch einen μ -OH-Liganden ersetzt.

3.2.2 Hyponitrit-Verbindungen der Tetrele

Auch bei den synthetisierten Hyponitritverbindungen der Tetrele kann eine Abspaltungsreaktion von N_2O beobachtet werden. Beim Erhitzen der Verbindungen **18–20** über den Zersetzungspunkt ($105\text{--}120^\circ\text{C}$) entstehen die entsprechenden oxidverbrückten Spezies (Abbildung 88).

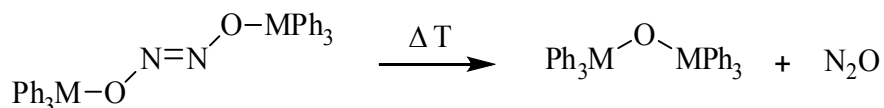


Abbildung 88: Thermische Abspaltung von Lachgas aus den Verbindungen **18**, **19** und **20** ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb).

Diese Abspaltungsreaktion konnten schon *Beck et al.* bei der Zinn- und der Bleiverbindung beobachten^[26]. An neuerdings durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die Reaktion bestätigt. Sowie bei der bekannten Zinn- und Bleiverbindung als auch bei der analogen Germaniumspezies tritt stets der Massenpeak der $[\text{M}-\text{N}_2\text{O}]^+$ -Spezies und ein entsprechendes Signal für Lachgas auf.

3.3 Reaktionen der Nitrosylkomplexe

Die gezielte Synthese der nitrosylverbrückten Zweikernkomplexe gestaltete sich als großes Problem, das erst im Laufe der Arbeit geklärt werden konnte. Die Verwendung von Nitrosoniumsalzen, wie $[\text{NO}]\text{BF}_4$, erwies sich als unvorteilhaft, da zum einen die Nitrosoniumsalze in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und andererseits die koordinativ ungesättigten Verbindungen sehr starke Metallbasen darstellen. So bildet sich zwar der kationische $\text{Ru}_2(\mu\text{-NO})$ -Komplex (**10**), allerdings erweist sich dieses Produkt als sauer genug, um rasch nicht umgesetztes Edukt (**1**) in einer Nebenreaktion zu protonieren. So führt schon der erste Schritt, die Nitrosylierung der koordinativ ungesättigten Komplexe **1** mit NO^+ -Salzen, zu einem Gemisch von drei Produkten (siehe Abbildung 89).^[52]

Erst durch die gezielte Nitrosylierung mit Diazald[®] konnte der Komplex **9** sauber und in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Dadurch war auch der kationische Komplex **10** einfach über Protonierung mittels HBF_4 zugänglich.

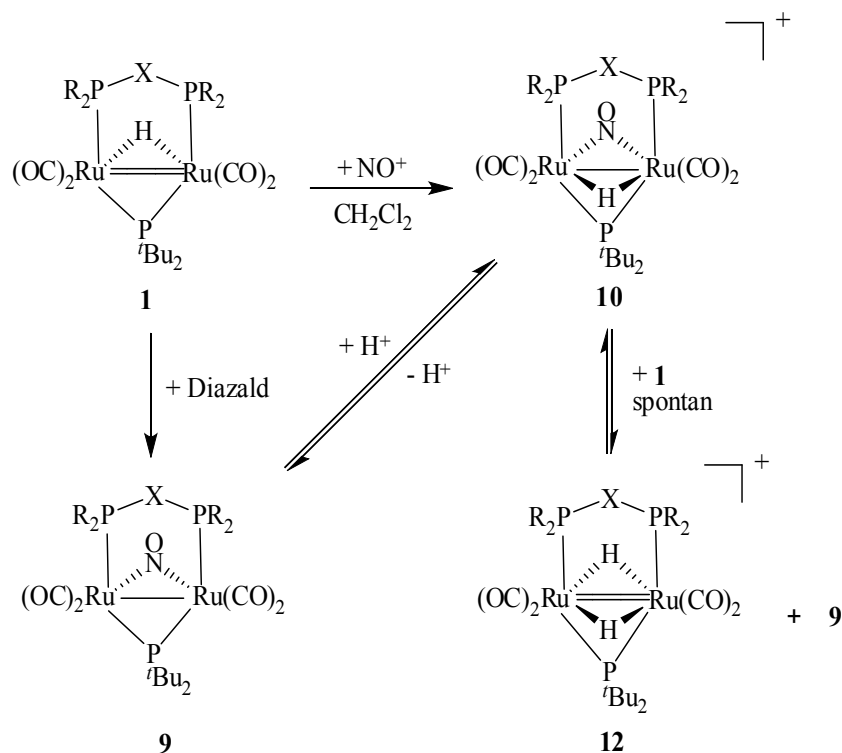


Abbildung 89: Reaktionsschema zur Synthese und den Reaktionen der Nitrosylkomplexe.

Kontrollexperimente beweisen den oben beschriebenen Reaktionsweg. So reagiert der rein präparierte Komplex **10** mit **1** zu **9** und **12**. Außerdem wurde die Basizität von **1** durch Reaktion mit schwachen Säuren bestätigt. Beim Versetzen von **1** mit Ammoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurde die quantitative Bildung von **12** nachgewiesen.

3.4 Vergleich der Reaktivität – Komplexe mit PCP-Liganden vs. Komplexe mit PNP-Liganden

Die Beständigkeit der synthetisierten Komplexe gegenüber Luftsauerstoff ist in erster Linie von der „Komplexklasse“ abhängig. So waren alle koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexe viel instabiler als ihre Reaktionsprodukte, was vor allem auf den ungesättigten Charakter zurückzuführen ist. Des Weiteren sind die kationischen Komplexe weitaus stabiler als die neutralen Komplexe. Eine Ausnahme bilden hier die neutralen Nitrosyl-Komplexe (**9a–h**). Diese Verbindungen sind sowohl in fester Form, als auch in Lösung beliebig lange an Luft handhabbar.

Innerhalb der Komplexklassen kann man jedoch noch eine weitere Unterscheidung der Verbindungen vornehmen. Bei den koordinativ ungesättigten Verbindungen **1a–i** zeigte sich ein klarer Schnitt zwischen Komplexen mit PCP-Liganden gegenüber Komplexen mit PNP-

Liganden. Die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom zwischen den Phosphoratomen (**1a–d**) zersetzen sich bei Anwesenheit von Sauerstoff innerhalb kürzester Zeit, während es bei den untersuchten Komplexen mit PNP-Liganden (**1e–i**) teilweise mehrere Stunden dauert, bis sie vollständig oxidiert sind. Die Zeitspannen konnten anhand von UV-Vis-Untersuchungen bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen ermittelt werden. Die Verbindungen **1a–i** sind intensiv violett bis rot gefärbt und weisen jeweils eine starke Absorption bei ca. 530 nm auf. Die Oxidationsprodukte zeigen keine Signale im UV-Vis-Spektrum. Bei Messungen in fünfminütigen Intervallen konnte unter konstantem Eindiffundieren von Sauerstoff die relative Beständigkeit der Verbindungen verfolgt werden (Abbildung 90).

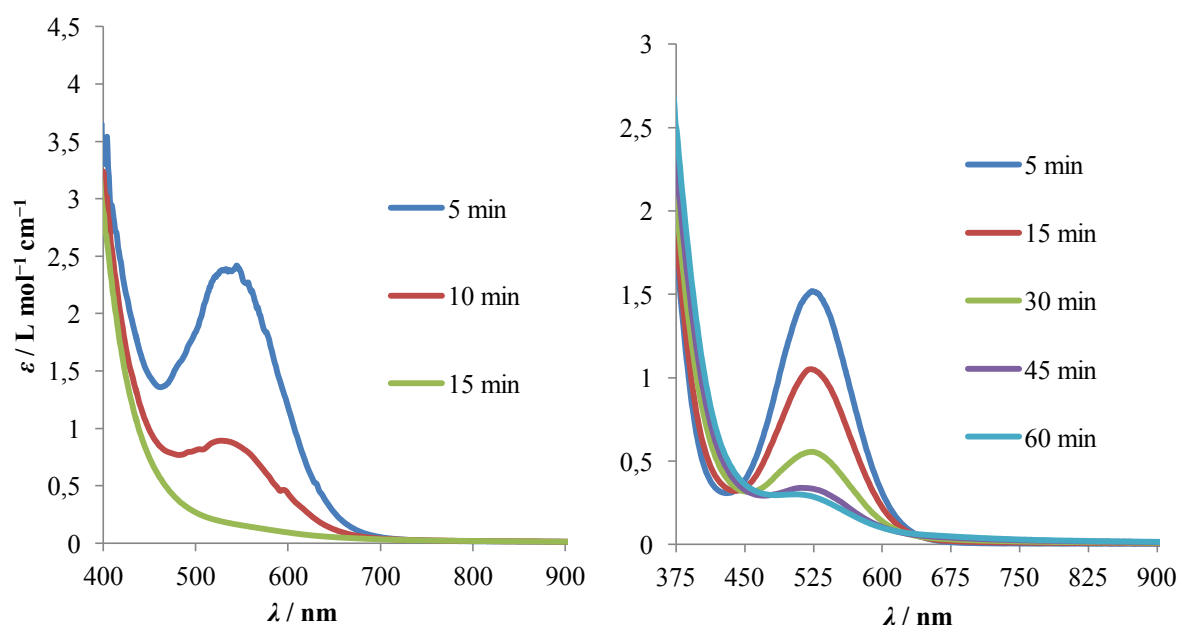


Abbildung 90: Zeitabhängig aufgenommene UV-Vis-Spektren. Durch die offene Küvette diffundiert Luftsauerstoff in die Probe. Links: **1d**, nach 15 min vollständig zersetzt; rechts: **1f**, nach 60 min ist die Absorptionsbande noch zu erkennen.

Die Beständigkeit gegenüber Säuren verhält sich genau anders herum. Während die PCP-Komplexe glatt mit Säuren reagieren und sich die gebildeten Komplexe (**3a**, **3b**, **10a–c**, **12a**, **12b**) in guten Ausbeuten isolieren lassen sind die entsprechenden PNP-Verbindungen überhaupt nicht zugänglich bzw. nur in sehr schlechten Ausbeuten synthetisierbar. Dies hängt vor allem mit der basischen tertiären Aminofunktion am Bisphosphanliganden zusammen. Hier laufen störende Säure-Base-Reaktionen ab, die zu ungewollten Nebenreaktionen führen. NMR-spektroskopisch konnte oft die Zersetzung des Liganden und somit des gesamten Komplexes beobachtet werden.

3.5 Dppa als Brückenligand

Beim Kristallisieren des koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexes $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ konnte ein interessantes Phänomen beobachtet werden. Wurde das Produkt aus protischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Ethanol kristallisiert, konnte der gewünschte Komplex **1e** erhalten werden. Wurden hingegen aprotische Lösungsmittel wie *n*-Pentan verwendet, kristallisierte das Tautomer **1e'** aus.

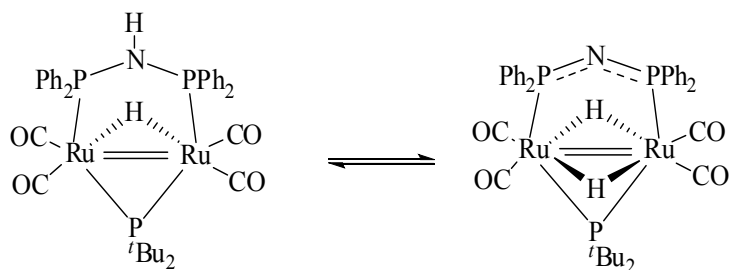


Abbildung 91: Strukturformeln der tautomeren Formen **1e** (links) und **1e'** (rechts).

Bei **1e'** liegt die Aminogruppe des Brückenliganden deprotoniert vor. Das Proton wirkt hier verbrückend zwischen den beiden Metallatomen. Die negative Ladung am Stickstoffatom kann in diesem System sehr gut über den Liganden verteilt werden. Dies wird an den bis zu 0.08 Å kürzeren P-N-Bindungen im Vergleich zu **1e** deutlich. Die beschriebene Verkürzung der P-N-Bindung deckt sich gut mit Angaben in der Literatur für Übergangsmetallkomplexe mit dppa als verbrückenden Liganden.^[45, 46, 68]

1e wird im Festkörper durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem sekundären Amin und einem Ethanol-Sauerstoffatom stabilisiert. Fehlt diese Wechselwirkung kann sich diese Spezies im Festkörper nicht bilden.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten acht neue koordinativ und elektronisch ungesättigte Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dmpm } \mathbf{1b}$, $\text{dcypm } \mathbf{1c}$, $\text{dppen } \mathbf{1d}$, $\text{dppa } \mathbf{1e}$, $\text{dpppra } \mathbf{1f}$, $\text{dpppha } \mathbf{1g}$, $\text{dppbza } \mathbf{1h}$, $\frac{1}{2} \text{xdppa } \mathbf{1i}$) synthetisiert und kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden. Hierzu wurden die stickstoffhaltigen Bisphosphane Bis(diphenylphosphanyl)propylamin (dpppra), Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin (dpppha), Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin (dppbza) und *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin (xdppa) synthetisiert. Bei den unbekannten Verbindungen ist es gelungen, die Kristallstruktur zu bestimmen. Ausgehend von diesen Komplexen wurden unterschiedliche Reaktionen durchgeführt, um das Koordinationsverhalten und die Reaktivität der neuen Verbindungen zu untersuchen (siehe Abbildung 92).

Es gelang durch Umsetzung der koordinativ ungesättigten Komplexe **1a–h** mit Stickstoffmonoxid bei tiefen Temperaturen in Toluol *trans*-Hyponitritokomplexe des Typs $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppm } \mathbf{2a}$, $\text{dmpm } \mathbf{2b}$, $\text{dcypm } \mathbf{2c}$, $\text{dppen } \mathbf{2d}$, $\text{dpppra } \mathbf{2e}$, $\text{dpppha } \mathbf{2f}$, $\text{dppbza } \mathbf{2g}$) zu synthetisieren. Die Verbindungen **2a** und **2d–g** konnten in Form von Einkristallen erhalten werden. In den Kristallstrukturen zeigte sich, dass das nicht koordinierende Sauerstoffatom des Hyponitritoliganden stets einen sehr engen Kontakt zu einem benachbarten Carbonylkohlenstoffatom aufweist. Dies kann als intramolekularer Angriff des Hyponitritoliganden auf eine Carbonylgruppe, im Sinne einer Hieberschen Basenreaktion, angesehen werden.

An den Verbindungen **2a** und **2d** gelang es, den Hyponitritoliganden zu protonieren und anschließend durch Erhitzen in protischen Lösungsmitteln ein Molekül Lachgas abzuspalten. Man gelangt so zum hydroxidoverbrückten Komplex **6** und zum ethanolatoverbrückten Komplex **7**. Im Falle von **2d** addiert sich während der Lachgasabspaltung ein Hydroxidion an die olefinische Ethylengruppe des dppen-Liganden und bildet den Chelatliganden Bis(diphenylphosphanyl)ethanolat, der mit drei Bindungsstellen an den dinuklearen Komplex gebunden vorliegt.

Die Nitrosylierung der koordinativ ungesättigten Komplexverbindungen **1a–h** mit Nitrosoniumsalzen und Tritylthionitrit bereitete zu Beginn der Arbeit einige Probleme. Es wurden stets nur Produktgemische erhalten. Erst durch Umsetzungen mit Diazald[®] gelang es Nitrosylkomplexe des Typs $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppm } \mathbf{9a}$, $\text{dmpm } \mathbf{9b}$, $\text{dcypm } \mathbf{9c}$, $\text{dppen } \mathbf{9d}$, $\text{dppa } \mathbf{9e}$, $\text{dpppra } \mathbf{9f}$, $\text{dpppha } \mathbf{9g}$, $\text{dppbza } \mathbf{9h}$) in guten Ausbeuten zu synthetisieren. Reaktionen dieser Verbindungen mit Tetrafluoroborsäure führten zu den protonierten Komplexen $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]^+$ ($\text{L}_2 = \text{dppm } \mathbf{10a}$, $\text{dmpm } \mathbf{10b}$, $\text{dppen } \mathbf{10c}$, $\text{dppa } \mathbf{10d}$). Außer **9h** konnten alle Nitrosylkomplexe in kristalliner Form erhalten und über Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.

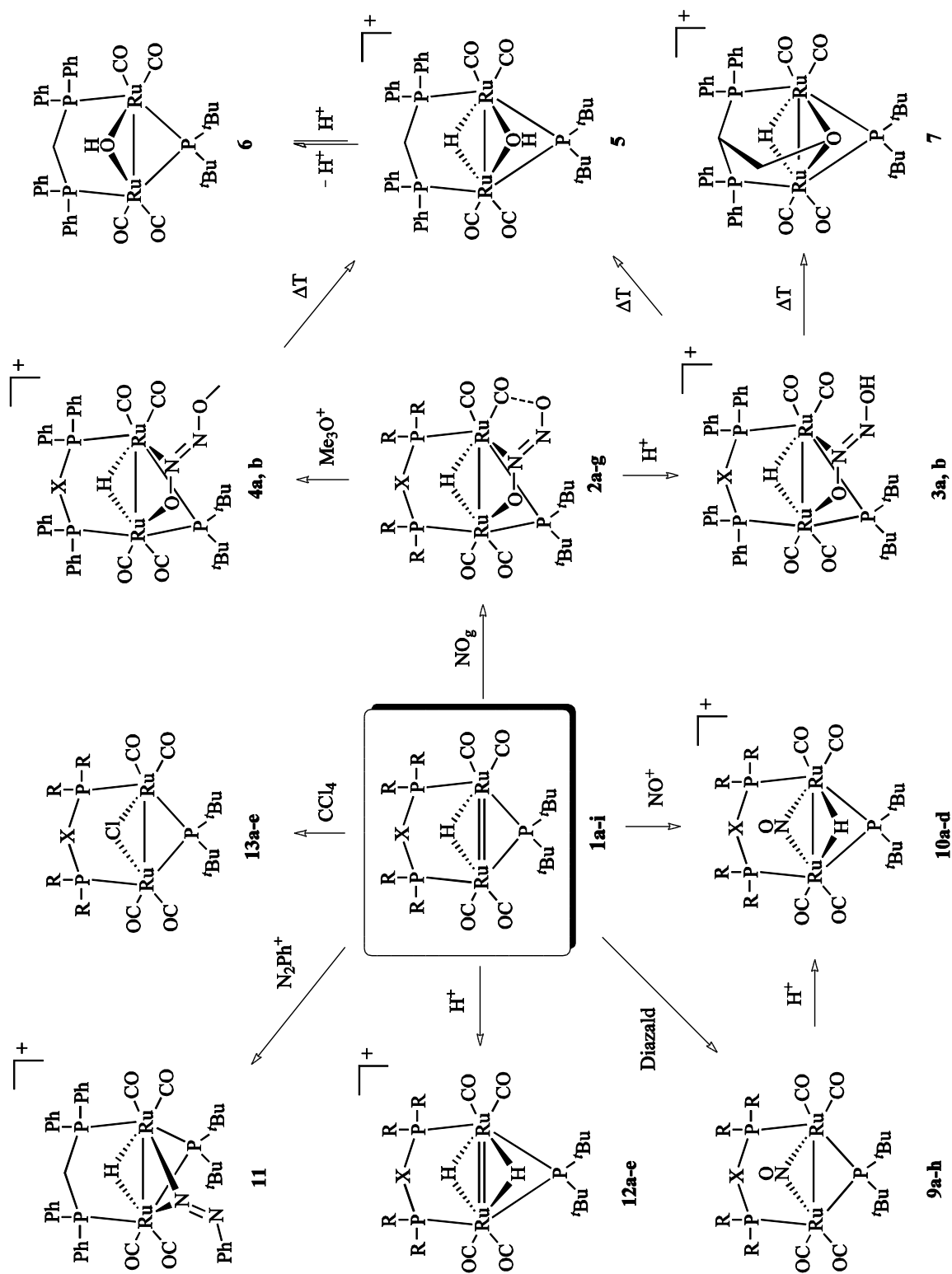


Abbildung 92: Reaktionen ausgehend von den koordinativ ungesättigten Komplexen **1a-i**.

Eine Insertion von Phenyldiazoniumsalzen in die Metall-Hydridobindung von **1a** konnte nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wurde das Additionsprodukt $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**11**) isoliert und strukturell charakterisiert.

Des Weiteren konnten die Basizität und die Reaktivität der Komplexverbindungen, die formale Doppelbindungen besitzen, anhand von Reaktionen mit Säuren bzw. Tetrachlormethan bestätigt werden. So erfolgte durch Umsetzungen mit Tetrafluoroborsäure, und sogar schon mit schwachen Säuren, wie Ammoniumhexafluorophosphat, eine Protonierung der Komplexe unter Ausbildung zweifach-hydridoverbrückter Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]^+$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **12a**, dppen **12b**, dppa **12c**, dpppha **12d**, $\frac{1}{2} \times \text{dppa}$ **12e**). Reaktionen der Verbindungen **1a** und **1d–h** mit Tetrachlormethan führen zu einer Substitution eines Hydrido- gegen einen Chloridoliganden. Ausgehend von den neutralen Verbindungen des Typs $[\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}$ **13a**, dppen **13b**, dppa **13c**, dpppha **13d**, dpppha **13e**) konnten die neuen Komplexe **13c–e** kristallin erhalten werden. Zudem konnte die Kristallstruktur eines Additionsprodukts (**14**), das in einer Nebenreaktion von **13b** mit dem entstehenden Chloroformmolekül entsteht, bestimmt werden.

Die Versuche, Hyponitritokomplexe aus koordinativ ungesättigten dinuklearen Eisenverbindungen des Typs $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-PR}_2)_2]$ zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Umsetzungen dieser Verbindungen mit Stickstoffmonoxid führten ausschließlich zu Substitutionsreaktionen, aus denen Komplexe mit terminal gebundenen Nitrosylliganden hervorgehen. So konnten die Kristallstrukturen von zwei dinuklearen Dinitrosylkomplexen mit Di-*tert.*-butylphosphanidogruppen (**15**, **17**) erhalten werden. Die Verbindung $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_5]$ tauscht aufgrund des sterisch weniger anspruchsvollen Dicyclohexyl-phosphanido-Brückenliganden sogar alle Carbonylgruppen gegen NO aus und bildet den Tetranitrosylkomplex $[\text{Fe}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{NO})_4]$ (**16**).

Weitere strukturelle Aufklärungen von Hyponitritverbindungen konnten an der Gruppe der Tetrele durchgeführt werden. Durch Umsetzungen der Triphenylmetallhalogenide mit Silberhyponitrit konnten die *trans*-Hyponitritverbindungen $\text{Ph}_3\text{M}(\mu\text{-ONNO})\text{MPh}_3$ ($\text{M} = \text{Ge}$, **18**; Sn , **19**; Pb , **20**) synthetisiert und erstmals strukturell charakterisiert werden.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Versuche wurden unter Argonatmosphäre unter Verwendung von Standard- Schlenk- Technik durchgeführt. Die zur Dosierung von Flüssigkeiten verwendeten Spritzen, Kanülen und Pipetten wurden vor Gebrauch dreimal mit Argon gespült. Verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Tetrahydrofuran wurde zusätzlich über Natrium/Benzophenon getrocknet und an einer Umlaufdestille unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Wässrige Lösungen wurden frisch hergestellt und am Feinvakuum entgast. Hierbei wurde entionisiertes Wasser aus der Hausleitung benutzt.

Reaktionen bei -60°C wurden in einem Kältegemisch aus Trockeneis und 2-Propanol durchgeführt. Das verwendete Stickstoffmonoxid wurde vor Gebrauch durch 4 M Natronlauge geleitet um im Gas enthaltenes Stickstoffdioxid zu binden. Überschüssiges Stickstoffmonoxid wurde zur Vernichtung durch eine gesättigte Amidoschwefelsäurelösung geleitet.

Als Reaktionsgefäße für die Kristallisationsversuche wurden Reagenzgläser, Rundkolben, Schlenkkolben und Schlenkrohre verschiedener Größen verwendet. Die Ansätze wurden bei Raumtemperatur, bei -4°C und -20°C erschütterungsfrei gelagert.

5.1.1 Geräte

Elementaranalyse:	Elementar vario EL
Infrarot-Spektrometer:	Jasco FT/IR-460 Type A
Kristallauswahl	Mikroskop Leica MZ6 mit Polarisations-einrichtung
Massenspektrometrie:	Jeol JMS-700
NMR-Spektrometer:	Jeol GSX 270
	Jeol Eclipse 400
	Jeol EX-400
Röntgenbeugungsexperimente:	Bruker-Nonius Kappa CCD
	Oxford XCalibur 3
Schmelzpunktbestimmung:	Büchi B-540
UV/Vis-Spektrophotometer:	Varian Cary 50 conc
Waage:	Mettler Toledo PG503-S
	Sartorius 1474

5.1.2 NMR-Spektroskopie

NMR-Proben wurden unter Argonatmosphäre abgefüllt und mit Parafilm luftdicht verschlossen. Für ^{31}P -NMR-Messungen wurde als externer Standard wässrige 85%-ige H_3PO_4 -Lösung verwendet, bei ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen TMS. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm DELTA^[69] benutzt. Im experimentellen Teil sind die chemischen Verschiebungen in parts per million (ppm) angegeben.

5.1.3 Infrarot-Spektroskopie

IR-spektroskopische Untersuchungen fester und gelöster Proben wurden an Luft an einem Jasco-Spektrometer mit ATR-Einheit vorgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Spectra Manager^[70]. Im experimentellen Teil sind die Signale in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Es werden nur die Banden der CO-, NO- und NN-Schwingungen angegeben.

5.1.4 Computerchemie

Die durchgeführten DFT-Rechnungen wurden unter Benutzung des Programms Gaussian03 durchgeführt.^[71] Die Struktur und die Energie der Verbindungen wurden auf B3LYP-Niveau^[72] mit folgenden Basissätzen berechnet: Ge, Sn und Pb: Pseudopotential und Basissatz SDD. C, H, N und O: Basissatz 6-31G. Frequenzanalysen wurden durchgeführt um auszuschließen, dass die Struktur imaginäre Frequenzen besitzt. Bei den angegebenen Energiewerten handelt es sich um die totalen, unkorrigierten Energiewerte.

5.1.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden in Paraffinöl unter dem Polarisationsmikroskop geprüft und mit Schliff fett an einem Glasfaden befestigt. Die Temperaturregelung wurde durch einen gekühlten Stickstoffstrom gewährleistet.

Die röntgenographischen Messungen wurden an einem Bruker-Nonius Kappa CCD- und einem Oxford-XCalibur3-Diffraktometer durchgeführt (MoK_α -Strahlung). Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-97^[73]) und Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97^[73]). Es wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Zur Berechnung der Abstände und Winkel dienten die Programme PLATON^[74] und Mercury^[75]. Zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme Schakal99^[76] und ORTEP-3v2^[77] verwendet. Einzelheiten zu den

Kristallstrukturbestimmungen sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2} \qquad R(F)_{\text{obs}} = \frac{\sum \|F_o| - |F_c\|}{\sum |F_o|}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \qquad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

$R(F)_{\text{obs}}$ bezieht sich auf Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; S ist der *goodness of fit*; w ist der Wichtungsfaktor.

Für die Wichtung gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}.$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die maximale Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

5.1.6 Ausgangsstoffe, Lösungsmittel und Reagenzien

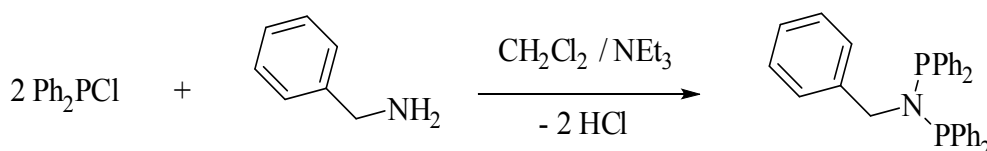
Aceton	≥ 99.8 %	Acros
Aceton- d_6	99.8 %D	Euriso-top
Acetonitril	99.5 %	Acros
Aluminum(III)-oxid	50–200 μm	Acros
Amidoschwefelsäure	99.5 %	Grüssing
Ammoniumhexafluorophosphat	99.99 %	Aldrich
Ammoniumiodid	98%	ABCR
Anilin	p.a.	Acros
Argon	99.999 %	Air Liquide
Benzylamin	≥ 99%	Fluka
Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan	95 %	Aldrich
Bis(dimethylphosphanyl)methan	98 %	Strem
Bis(diphenylphosphanyl)amin	98 %	Strem
Bis(diphenylphosphanyl)methan	97 %	Alfa Aesar
Bis(diphenylphosphanyl)ethan	98 %	Fluka
1,1-Bis(diphenylphosphanyl)ethylen	98 %	Aldrich
Borfluorwasserstoffsäure	50 % in Wasser.	Fluka
Borfluorwasserstoffsäure	51–57 % in Diethylether	Fluka
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	≥ 99%	Fluka
Diazald [®]	> 97 %	Merck
Dichlormethan	99.8 %	Acros
Dichlormethan- d_2	99.9 %D	Euriso-top
Diethylether	≥ 99.8 %	Fluka
Diphenylchlorphosphan	98 %	ABCR
Di- <i>tert.</i> -butylphosphan	98 %	ABCR
Ethanol	99.8 %	Fluka
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$	-	Literatur ^[58]
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)]$	-	Literatur ^[58]
$[\text{FeRu}(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$	-	Literatur ^[59]
<i>i</i> -Hexan	99.5 %	Fluka
<i>n</i> -Hexan	99.5 %	Fluka
Magnesiumsulfat	99 %	Grüssing
Methanol	99.8 %	Fluka
Natriumhydroxid	99 %	Grüssing
Natriumhyponitrit-Octahydrat	k.A.	Aldrich
Nitrosoniumhexafluoridoantimonat	> 97 %	Strem
Nitrosoniumhexafluorophosphat	98 %	ABCR

Nitrosoniumtetrafluoroborat	99 %	ABCR
<i>n</i> -Pentan	≥ 99.5 %	Aldrich
2-Propanol	99.8	Fluka
<i>n</i> -Propylamin	≥ 99 %	Aldrich
Silbernitrat	≥ 99.8 %	AppliChem
Stickstoffmonoxid	99.5 %	Air Liquide
Tetrachlormethan	99 %	Aldrich
Tetrahydrofuran	≥ 99.5 %	Fluka
Toluol	≥ 99.8 %	Fluka
Toluol- <i>d</i> ₈	99.5 %D	Cambr. Isotope Lab.
Triethylamin	≥ 99 %	Riedel-de Haën
Trimethyloxonium-tetrafluoroborat	> 95 %	Strem
Triphenylbleichlorid	90 %	Aldrich
Triphenylgermaniumbromid	95 %	Acros
Triphenylzinnchlorid	> 97 %	Aldrich
Trirutheniumdodekacarbonyl	99 %	ABCR
Wasser	entionisiert	Hausanlage
<i>p</i> -Xylylendiamin	99 %	Aldrich

5.2 Synthese der Liganden und Reagenzien

5.2.1 Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)benzylamin

Reaktion:



Literatur: Y. Wang, Z. Li, X. Zeng, X. Wang, C. Zhan, Y. Liu, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1780.

Verwendete Chemikalien: Acetonitril, Benzylamin, Dichlormethan, Diphenylchlorphosphan, Magnesiumsulfat, Natriumhydroxid, Triethylamin.

Durchführung: Benzylamin (2.44 mL, 22.4 mmol) wird in Dichlormethan (100 mL) vorgelegt. Ein Äquivalent Diphenylchlorphosphan (4.02 mL, 22.4 mmol) und Triethylamin (30 mL) werden zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird ein weiteres Äquivalent Diphenylchlorphosphan zugegeben und 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (50 mL) gelöst. Es wird dreimal mit gesättigter Natriumhydroxidlösung gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abfiltriert, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Acetonitril (1:2) bei 4 °C umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblose, blockförmige Kristalle.

Ausbeute: 3.42 g (32%).

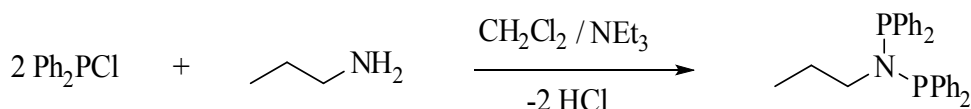
Summenformel: C₃₁H₂₇NP₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.42–6.73 (m, 25H, C₆H₅), 4.49 (t, 2H, ³J_{P,H} = 10.39 Hz, CH₂).
- ¹³C{¹H}-NMR (69 MHz, CD₂Cl₂): δ = 139.6, 132.9, 128.9, 128.1, 127.9, 126.7 (C₆H₅), 56.0 (CH₂).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 60.8.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 78.30 % / 78.10 %, H 5.72 % / 5.53 %, N 2.95 % / 3.01 %.

5.2.2 Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)propylamin

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: Acetonitril, Dichlormethan, Diphenylchlorphosphan, Magnesiumsulfat, Natriumhydroxid, *n*-Propylamin, Triethylamin.

Durchführung: *n*-Propylamin (0.90 mL, 11.2 mmol) wird in Dichlormethan (30 mL) vorgelegt. Ein Äquivalent Diphenylchlorphosphan (2.07 mL, 11.2 mmol) und Triethylamin (15 mL) werden zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird ein weiteres Äquivalent Diphenylchlorphosphan zugegeben und 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (30 mL) gelöst. Es wird dreimal mit gesättigter Natriumhydroxidlösung gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abfiltriert, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Acetonitril (1:2) bei 4 °C umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farblose, blockförmige Kristalle.

Ausbeute: 3.03 g (63%).

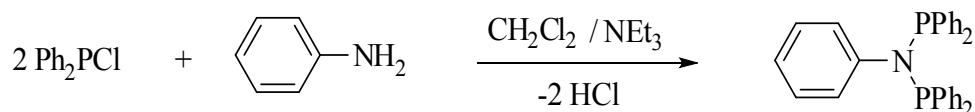
Summenformel: C₂₇H₂₇NP₂

Analytik:

- ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.63–6.96 (m, 20H, C₆H₅), 3.17 (m, 2H, NCH₂), 1.04 (m, 2H, -CH₂CH₃), 0.47 (t, 3H, ²J_{H,H} = 7.48 Hz, -CH₃).
- ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 139.9, 132.7, 128.7, 128.0 (C₆H₅), 54.8 (NCH₂), 24.7 (CH₂), 10.7 (CH₃).
- ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 63.1.
- Elementaranalyse (berechnet/gefunden): C 75.87 % / 75.71 %, H 6.37 % / 6.30 %, N 3,28 % / 2.25 %

5.2.3 Synthese von Bis(diphenylphosphanyl)phenylamin

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: Anilin, Acetonitril, Dichlormethan, Diphenylchlorphosphan, Magnesiumsulfat, Natriumhydroxid, Triethylamin.

Durchführung: Anilin (1.0 mL, 11.2 mmol) wird in Dichlormethan (30 mL) vorgelegt. Ein Äquivalent Diphenylchlorphosphan (2.07 mL, 11.2 mmol) und Triethylamin (15 mL) werden zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird ein weiteres Äquivalent Diphenylchlorphosphan zugegeben und 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (30 mL) gelöst. Es wird dreimal mit gesättigter Natriumhydroxidlösung gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wird abfiltriert, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Acetonitril (1:2) bei 4 °C umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farbloses Pulver.

Ausbeute: 2.05 g (40%).

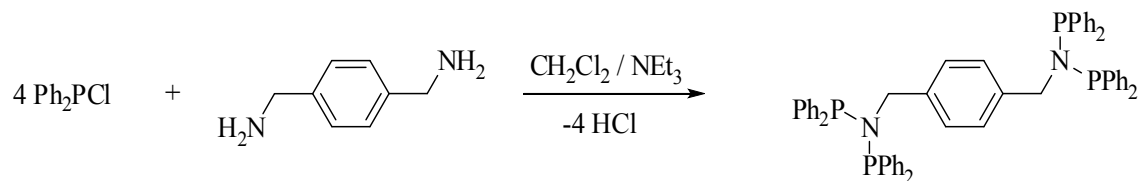
Summenformel: C₃₀H₂₅NP₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.38–6.63 (m, 25H, C₆H₅).
- ¹³C{¹H}-NMR (69 MHz, CD₂Cl₂): δ = 139.3, 133.3, 129.1, 128.2, 128.0, 125.1 (C₆H₅).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 68.9.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 78.08 % / 77.71 %, H 5.46 % / 5.54 %, N 3.04 % / 3.00 %.

5.2.4 Synthese von *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)amin

Reaktion:



Literatur:

K. G. Gaw, M. B. Smith, J. W. Steed, *J. Organomet Chem.* **2002**, 664, 294.

Verwendete Chemikalien: Acetonitril, Dichlormethan, Diphenylchlorphosphan, Ethanol, *i*-Hexan, Magnesiumsulfat, Wasser, *p*-Xylylendiamin.

Durchführung: *p*-Xylylendiamin (1.157 g, 8.495 mmol) wird in Dichlormethan (100 mL) gelöst. Es wird Triethylamin (20 mL) dazugegeben. Dann gibt man Diphenylchlorphosphan (2.805 mL, 19.07 mmol) dazu und rührt 30 min bei 0 °C. Zwei weitere Äquivalente Diphenylchlorphosphan (2.805 mL, 19.07 mmol) werden zugegeben und die Mischung bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende farblose Feststoff mit Wasser (50 mL) versetzt und abfiltriert. Es wird mit Wasser (50 mL), *i*-Hexan (zweimal 50 mL) und Ethanol (75 mL) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Dichlormethan/Acetonitril (1:2) liefert farblose Kristallplättchen.

Ausbeute: 3.90 g (53%).

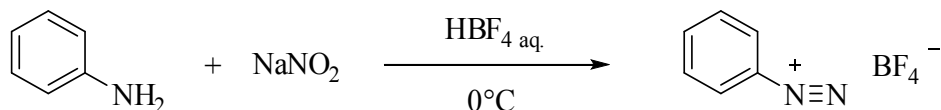
Summenformel: C₅₆H₄₈N₂P₄

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.32–7.23 (m, 40H, P(C₆H₅)₂), 6.45 (s, 4H, C₆H₄), 4.37 (t, ³J_{P,H} = 10.5 Hz, 4H, CH₂).
- ¹³C{¹H}-NMR (69 MHz, CD₂Cl₂): δ = 139.8 (P-C₆H₅), 139.0 (C₆H₄), 133.2 (P-C₆H₅), 129.1 (P-C₆H₅), 128.9 (C₆H₄), 128.4 (P-C₆H₅), 55.9 (t, ²J_{P,C} = 12.9 Hz, CH₂).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 60.3 (s, P(C₆H₅)₂).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C₅₆H₄₈N₂P₄ · H₂O:
C 75.50 % / 75.58 %, H 5.66 % / 5.61 %, N 3.14 % / 2.95 %.

5.2.4 Synthese von Phenyldiazoniumtetrafluoroborat

Reaktion:



Literatur:

M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2308.

Verwendete Chemikalien: Anilin, Ethanol, Diethylether, Natriumnitrit, Tetrafluoroborsäure, Wasser.

Durchführung: Anilin (2.1 mL, 23 mmol) wird in 50 %iger wässriger Tetrafluoroborsäure (11 mL) vorgelegt. Unter Eiskühlung wird langsam Natriumnitrit (1.8 g, 26 mmol) in Wasser (3.5 mL) zugetropft. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Reaktionslösung 5°C nicht überschreitet. Der Niederschlag wird abfiltriert und einmal mit 50 %iger wässriger Tetrafluoroborsäure, zweimal mit Ethanol und fünfmal mit Diethylether gewaschen. Man erhält das Produkt als farbloses Pulver.

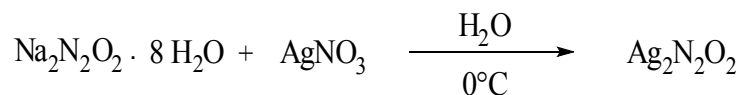
Ausbeute: 2.6 g (59%).

Summenformel: C₆H₅BF₄N₂

Analytik:

- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 37.55 % / 37.66 %, H 2.63 % / 2.42 %, N 14.60 % / 14.40 %.
- IR: $\tilde{\nu}$ = 3108 m, 2295 m, 1571 m, 1462 m, 1311 m, 1024 sst, 755 st, 665 st.

5.2.5 Synthese von Silberhyponitrit

Reaktion:

Literatur: N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Imonigie, E. S. Sagan, *Inorg. Chem* **1999**, 38, 2716.

Verwendete Chemikalien: Ethanol, Diethylether, Natriumhyponitrit-Octahydrat, Silbernitrat, Wasser.

Durchführung: Natriumhyponitrit-Octahydrat (269 mg, 1.08 mmol) wird in Wasser (12 mL) gelöst. Bei 0°C wird in Wasser (5 mL) gelöstes Silbernitrat (233mg, 1.36 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren unter Lichtausschluss wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt wird als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 250 mg (84%).

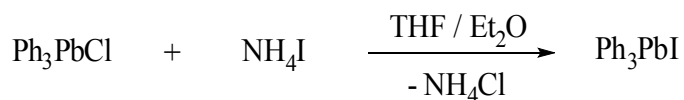
Summenformel: $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Analytik:

- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): N 10.16 % / 9.93 %.
- IR: $\tilde{\nu}$ = 1053 sst (NO).

5.2.6 Synthese von Triphenylbleiiodid

Reaktion:



Literatur: B. Zobel, A. E. K. Lim, K. Dunn, D. Dakternieks, *Organometallics* **1999**, *18*, 4889.

Verwendete Chemikalien: Ammoniumiodid, Diethylether, Magnesiumsulfat, Tetrahydrofuran, Triphenylbleichlorid, Wasser.

Durchführung: Triphenylbleichlorid (600 mg, 1.27 mmol) wird in einer THF-Diethylether-Mischung (je 12 mL) gelöst. Eine gesättigte Ammoniumiodidlösung (10 mL) wird zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur stark gerührt. Nach dem Abnehmen der wässrigen Phase wird die Prozedur noch zweimal wiederholt. Die organische Phase trocknet man über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Man erhält das Produkt als blass gelbes Pulver.

Ausbeute: 550 mg (77%).

Summenformel: C₁₈H₁₅IPb

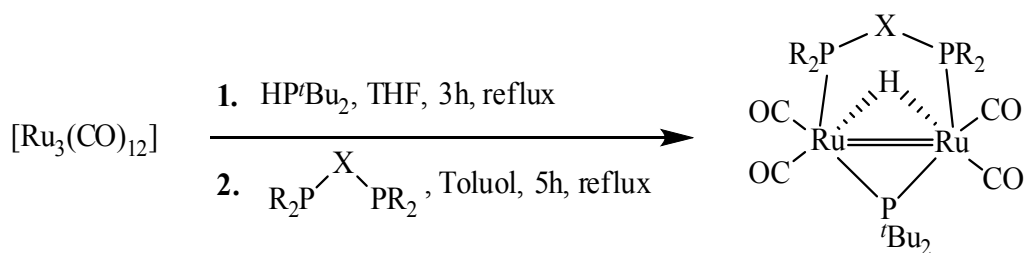
Analytik:

- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 38.24 % / 37.81, H 2.67 % / 2.94 %.

5.3 Dirutheniumkomplexe

5.3.1 Synthese der Komplexe mit PCP-Liganden

Reaktion:



R = Me, Cy, Ph; X = CH₂, C=CH₂.

Literatur: H.-C. Böttcher, C. Bruhn, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 586.
T. Mayer, E. Parsa, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3415.

Verwendete Chemikalien: Di-*tert*-butylphosphan, Bis(dicyclohexylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)methan, 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethylen, Bis(diphenylphosphino)methan, Diethylether, Ethanol, Tetrahydrofuran, Trirutheniumdodecacarbonyl, Toluol.

Durchführung: Trirutheniumdodecacarbonyl (639 mg, 1.00 mmol) wird in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst. Di-*tert*-butylphosphan (1.00 mL, 5.40 mmol) wird zugegeben und die Lösung 3h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende rote Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und unter Erwärmen getrocknet. Das rote Pulver wird in Toluol (20 mL) gelöst und das entsprechende Bisphosphan (1.00 mmol) zugegeben. Man erhitzt die Mischung 5h unter Rückfluss und engt im Anschluss die violette Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Umkristallisation aus Diethylether/Ethanol (1:2) und Filtration liefert das Produkt als violettes Pulver.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (1a)

Ausbeute: 786 mg (93%).

Summenformel: C₃₇H₄₁O₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51–6.93 (m, 20H, C₆H₅), 3.34–3.58 (m, br, 2H, CH₂), 1.71 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, ^tBu), 1.49 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, ^tBu), –14.27–(–14.49) (m, 1H, μ-H).

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 291.9$ (t, $^2J_{\text{P,P}} = 134.5$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 33.6 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 134.5$ Hz, $\mu\text{-dppm}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1991$ st, 1970 sst, 1919 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 52.48 % / 52.12 %, H 4.88 % / 4.63 %.

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (1b)

Ausbeute: 418 mg (70%).

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.43$ (t, 2H, $^2J_{\text{P,H}} = 9.8$ Hz, CH_2), 1.37 (d, 18H, $^3J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz, ^tBu), 1.21 (d, 12H, $^2J_{\text{P,H}} = 4.3$ Hz, PCH_3), -9.34 – (-9.51) (m, 1H, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 279.9$ (t, $^2J_{\text{P,P}} = 137.9$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 6.7 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 137.9$ Hz, $\mu\text{-dmpm}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1950$ sst, 1897 sst, 1877 sst, 1821st.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 34.23 % / 34.45 %, H 5.58 % / 5.72 %.

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (1c)

Ausbeute: 541 mg (62%).

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.81$ – 1.14 (m, br, 46H, Cy, CH_2), 1.34 (d, 18H, $^3J_{\text{P,H}} = 13.9$ Hz, ^tBu), -9.02 – (-9.17) (m, 1H, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 290.6$ (t, $^2J_{\text{P,P}} = 134.4$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 34.4 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 134.4$ Hz, $\mu\text{-dcypm}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1994$ st, 1964 sst, 1918 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 51.14 % / 51.01 %, H 7.54 % / 7.68 %.

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (1d)

Ausbeute: 574 mg (67%).

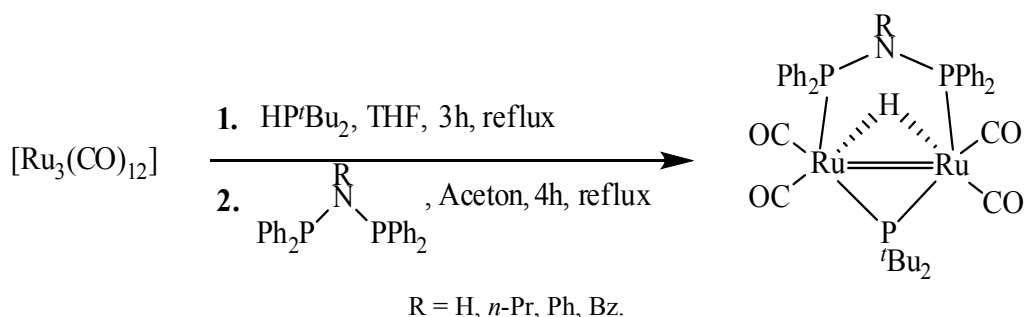
Summenformel: C₃₈H₄₁O₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.41–7.17 (m, 20H, C₆H₅), 6.04 (t, 2H, ³J_{P,H} = 20.3 Hz, CH₂), 1.47–1.31 (m, 18H, ^tBu), –14.24 (dt, 1H, ²J_{P,H} = 22.3 Hz, ²J_{P,H} = 16.3 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 279.9 (t, ²J_{P,P} = 133.8 Hz, μ-P^tBu₂), 44.3 (d, ²J_{P,P} = 133.8 Hz, μ-dppen).
- IR: ν̃(CO) = 1966 st, 1942 sst, 1932 sst, 1913 st.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 53.27 % / 53.01 %, H 4.82 % / 4.69 %.

5.3.2 Synthese der Komplexe mit PNP-Liganden

Reaktion:



Literatur: T. Mayer, E. Parsa, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3415.

Verwendete Chemikalien: Aceton, Di-*tert*-butylphosphan, Bis(diphenylphosphino)amin, Bis(diphenylphosphino)benzylamin, Bis(diphenylphosphino)phenylamin, Bis(diphenylphosphino)propylamin, Diethylether, Ethanol, Trirutheniumdodecacarbonyl.

Durchführung: Trirutheniumdodecacarbonyl (639 mg, 1.00 mmol) wird in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst. Di-*tert*-butylphosphan (1.00 mL, 5.40 mmol) wird zugegeben und die Lösung 3h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende rote Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und unter leichtem Erwärmen getrocknet. Das rote Pulver wird in Aceton (20 mL) gelöst und das entsprechende Bisphosphan (1.00 mmol) zugegeben. Man erhitzt die Mischung 4h unter Rückfluss und engt im Anschluss die rötlich-violette Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Umkristallisation aus Diethylether/Ethanol (1:2) liefert das Produkt als rot-violettes Pulver.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-P'Bu₂)(μ-dppa)] (1e):

Ausbeute: 694 mg (82%).

Summenformel: C₃₆H₄₀NO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.61–7.30 (m, 20H, C₆H₅), 4.63–4.72 (m, 1H, NH), 1.46 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.5 Hz, ^tBu), 1.35 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.5 Hz, ^tBu), –14.43–(–14.52) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 290.1 (t, ²J_{P,P} = 143.2 Hz, μ-P'Bu₂), 87.9 (d, ²J_{P,P} = 143.2 Hz, μ-dppa).
- IR: ν̃(CO) = 1963 st, 1923 sst, 1889 sst, 1861 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 51.12 % / 51.23 %, H 4.77 % / 4.91 %, N 1.66 % / 1.47 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-P'Bu₂)(μ-dpppra)] (1f):

Ausbeute: 506 mg (57%).

Summenformel: C₃₉H₄₆NO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.67–7.37 (m, 20H, C₆H₅), 3.61–3.65 (m, 2H, NCH₂), 2.74–2.81 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.31 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.1 Hz, ^tBu), 1.26 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.1 Hz, ^tBu), 0.13 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, CH₂CH₃), –14.79 (dt, 1H, ²J_{P,H} = 22.0 Hz, ²J_{P,H} = 16.5 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 283.5 (t, ²J_{P,P} = 142.2 Hz, μ-P'Bu₂), 108.1 (d, ²J_{P,P} = 142.2 Hz, μ-dpppra).
- IR: ν̃(CO) = 1994 st, 1971 sst, 1928 sst, 1916 st.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 52.76 % / 53.01 %, H 5.22 % / 4.95 %, N 1.58 % / 1.40 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-P'Bu₂)(μ-dppppha)] (1g):**Ausbeute:** 673 mg (73%).**Summenformel:** C₄₂H₄₄NO₄P₃Ru₂**Analytik:**

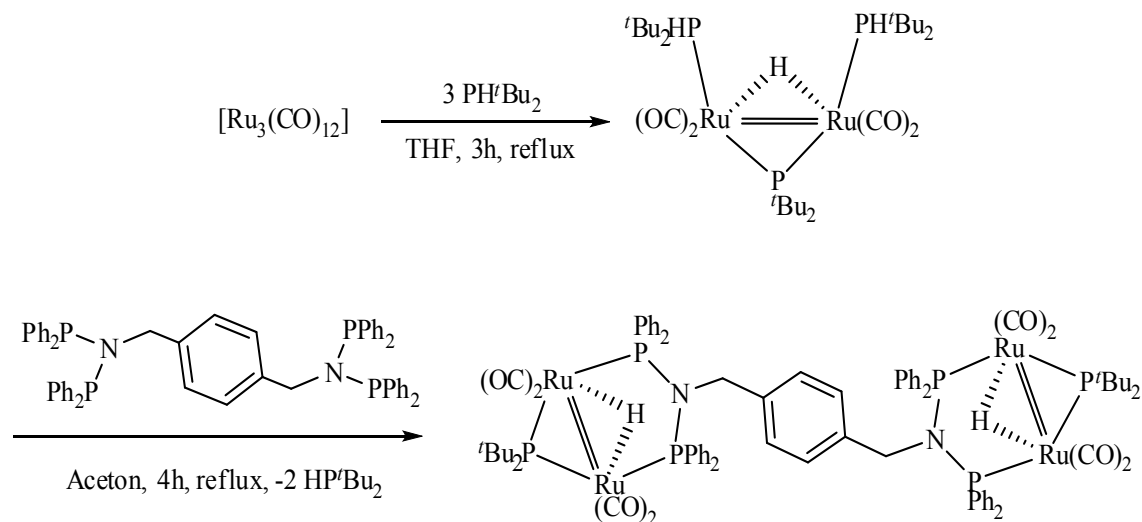
- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.57–7.29 (m, 20H, C₆H₅), 6.88–5.89 (m, 5H, NC₆H₅), 1.37 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.1 Hz, 'Bu), 1.32 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.1 Hz, 'Bu), –14.45 (dt, 1H, ²J_{P,H} = 21.8 Hz, ²J_{P,H} = 16.2 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 286.3 (t, ²J_{P,P} = 144.7 Hz, μ-P'Bu₂), 110.9 (d, ²J_{P,P} = 144.7 Hz, μ-dppppha).
- IR: ν̃(CO) = 1994 st, 1972 sst, 1932 sst, 1922 st.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 54.72 % / 54.51 %, H 4.81 % / 4.69 %, N 1.52 % / 1.47 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-P'Bu₂)(μ-dppbza)] (1h):**Ausbeute:** 608 mg (65%)**Summenformel:** C₄₃H₄₆NO₄P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.68–7.30 (m, 20H, C₆H₅), 7.33–6.66 (m, 5H, CH₂C₆H₅), 4.34 (t, 2H, ³J_{P,H} = 7.3 Hz, CH₂), 1.39 (d, 18H, ³J_{P,H} = 14.5 Hz, 'Bu), –14.72 (dt, 1H, ²J_{P,H} = 22.1 Hz, ²J_{P,H} = 16.2 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 279.4 (t, ²J_{P,P} = 144.4 Hz, μ-P'Bu₂), 111.6 (d, ²J_{P,P} = 144.4 Hz, μ-dppbza).
- IR: ν̃(CO) = 1988 st, 1971 sst, 1926 sst, 1893 st.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 55.18 % / 54.91 %, H 4.95 % / 4.93 %, N 1.50 % / 1.38 %.

5.3.3 Synthese von $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})]$ (1i)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: Aceton, Di-*tert*-butylphosphan, Diethylether, Ethanol, *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)-amin, Tetrahydrofuran, Trirutheniumdodekacarbonyl.

Durchführung: Trirutheniumdodekacarbonyl (639 mg, 1.00 mmol) wird in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst. Di-*tert*-butylphosphan (1.00 mL, 5.40 mmol) wird zugegeben und die Lösung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende rote Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und unter leichtem Erwärmen getrocknet. Das rote Pulver wird in Aceton (20 mL) gelöst und *p*-Xylylen-di-bis(diphenylphosphanyl)-amin (436 mg, 0.50 mmol) zugegeben. Man erhitzt die Mischung 4 h unter Rückfluss und engt im Anschluss die rötlich-violette Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Umkristallisation aus Diethylether/Ethanol (1:2) und Filtration liefert das Produkt als weinrotes Pulver.

Ausbeute: 807 mg (45 %).

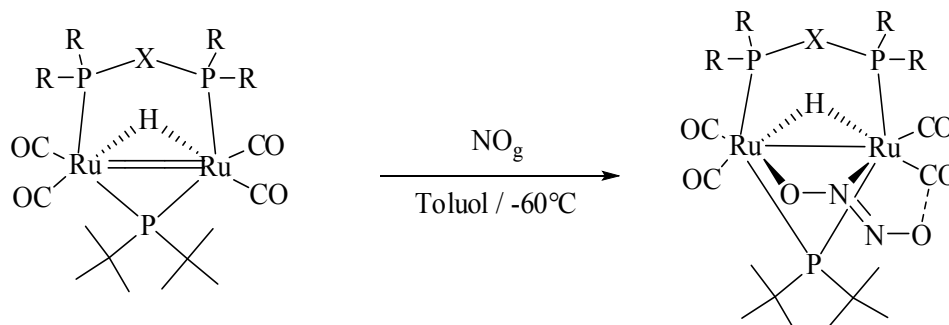
Summenformel: $\text{C}_{80}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_6\text{Ru}_4$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.54–7.25 (m, 44H, Ph), 4.02 (t, 4H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 7.1 Hz, CH_2), 1.40–1.19 (m, 36H, ^tBu), –14.69–(–14.85) (m, 2H, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): δ = 279.8 (t, $^2J_{\text{P,P}}$ = 143.2 Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 111.9 (d, $^2J_{\text{P,P}}$ = 143.2 Hz, $\mu\text{-xdppa}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 1974 st, 1928 st.

5.3.4 Synthese der Hyponitritokomplexe

Reaktion:



Literatur: H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2004**, 23, 1269.
T. Mayer, P. Mayer, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 41.

Verwendete Chemikalien: **1a – h**, Stickstoffmonoxid, Toluol.

Durchführung: $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-L}_2)]$ ($\text{L}_2 = \text{dppm}, \text{dmpm}, \text{dcypm}, \text{dppen}, \text{dppa}, \text{dpppra}, \text{dpppha}, \text{dppbza}$) (0.2 mmol) wird in Toluol (15 mL) gelöst und auf -60°C gekühlt. Durch die violette Lösung wird 10 min Stickstoffmonoxid geleitet. Die resultierende rote Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt. Nach Filtration erhält man ein orangefarbenes Pulver, welches am Vakuum getrocknet wird. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$ (1:2) liefert orangefarbene Kristallstäbchen.

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (2a**)**

Ausbeute: 157 mg (87%).

Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.55\text{--}6.97$ (m, 20H, PC_6H_5), $2.54\text{--}2.56$ (m, 1H, CH_2), $2.17\text{--}2.19$ (m, 1H, CH_2), 1.48 (d, 18H, $^3J_{\text{P,H}} = 13.8$ Hz, $\text{P}'\text{Bu}_2$), $-12.25\text{--}(-12.34)$ (m, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CDCl_3): $\delta = 247.8$ (dd, $^2J_{\text{P,P}} = 177.4$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 162.6$ Hz, $\mu\text{-P}'\text{Bu}_2$), 46.0 (dd, $^2J_{\text{P,P}} = 162.6$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 72.1$ Hz, $\mu\text{-dppm}$), 35.6 (dd, $^2J_{\text{P,P}} = 177.4$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 72.1$ Hz, $\mu\text{-dppm}$).

- IR: $\tilde{\nu}$ = 2024 st, 1978 sst, 1962 sst, 1738 st (CO), 1482 schw, 1434 schw (NN), 1099 s, 1041 s, 1025 m, 971 m (NO).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 49.12 % / 50.23 %, H 4.57 % / 4.51 %, N 3.10 % / 2.86 %.

[Ru₂(CO)₄(μ -H)(μ -N₂O₂)(μ -P^tBu₂)(μ -dmpm)] (2b)

Ausbeute: 81 mg (62%).

Summenformel: C₁₇H₃₃N₂O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.53 (t, 2H, ²J_{P,H} = 6.9 Hz, CH₂), 1.76–1.67(m, 30H, CH₃), –13.39–(–13.47) (m, 1H, μ -H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 236.9 (dd, ²J_{P,P} = 180.2 Hz, ²J_{P,P} = 159.0 Hz, μ -P^tBu₂), 25.5 (dd, ²J_{P,P} = 159.0 Hz, ²J_{P,P} = 70.1 Hz, μ -dmpm), 22.0 (dd, ²J_{P,P} = 180.2 Hz, ²J_{P,P} = 70.1 Hz, μ -dmpm)
- IR: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2021 m, 1924 sst, 1660 schw.

[Ru₂(CO)₄(μ -H)(μ -N₂O₂)(μ -P^tBu₂)(μ -dcypm)] (2c)

Ausbeute: 125 mg (67%).

Summenformel: C₃₇H₆₅N₂O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.09–1.19 (m, 46H, Cy, CH₂), 1.22 (d, 18H, ³J_{P,H} = 15.5 Hz, ^tBu), –13.07–(–13.16) (m, 1H, μ -H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 248.7 (dd, ²J_{P,P} = 171.4 Hz, ²J_{P,P} = 157.3 Hz, μ -P^tBu₂), 62.4 (dd, ²J_{P,P} = 157.3 Hz, ²J_{P,P} = 51.7 Hz, μ -dcypm), 54.3 (dd, ²J_{P,P} = 171.4 Hz, ²J_{P,P} = 51.7 Hz, μ -dcypm)
- IR: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2014 st, 1951 sst, 1739 m.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂)(μ-P^tBu₂)(μ-dppen)] (2d):

Ausbeute: 154 mg (84 %).

Summenformel: C₃₈H₄₁N₂O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53–7.00 (m, 20H, C₆H₅), 6.37 (m, 2H, CH₂), 1.43 (d, 18H, ³J_{P,H} = 13.4 Hz, μ-P^tBu₂), –11.77–(–11.86) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 232.9 (dd, ²J_{P,P} = 160.8 Hz, ²J_{P,P} = 178.4 Hz, μ-P^tBu₂), 49.0 (dd, ²J_{P,P} = 160.8 Hz, ²J_{P,P} = 125.6 Hz, μ-dppen), 34.6 (dd, ²J_{P,P} = 178.4 Hz, ²J_{P,P} = 125.6 Hz, μ-dppen).
- IR: $\tilde{\nu}$ = 2035 st, 1972 st, 1958 sst, 1756 st (CO), 1402 schw, 1379 schw (NN), 1041 st, 985 m, 970 m (NO).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C₃₈H₄₁N₂O₆P₃Ru₂ · Toluol:
C 53.57 % / 53.36 %, H 4.90 % / 4.93 %, N 2.78 % / 2.74 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂)(μ-P^tBu₂)(μ-dpppra)] (2e):

Ausbeute: 150 mg (79%).

Summenformel: C₃₉H₄₇N₃O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.68–7.14 (m, 20H, C₆H₅), 3.12 (m, 2H, NCH₂), 2.72 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.21 (d, 18H, ³J_{P,H} = 14.8 Hz, ^tBu), 0.13 (m, 3H, CH₃), –11.36–(–11.45) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 232.8 (dd, ²J_{P,P} = 191.0 Hz, ²J_{P,P} = 171.8 Hz, μ-P^tBu₂), 118.1 (dd, ²J_{P,P} = 171.8 Hz, ²J_{P,P} = 114.9 Hz, μ-dpppra), 84.1 (dd, ²J_{P,P} = 191.0 Hz, ²J_{P,P} = 114.9 Hz, μ-dpppra).
- IR: $\tilde{\nu}$ = 2025 st, 1964 sst, 1730 st (CO), 1390 schw, 1368 schw (NN), 1032 st, 1000 sch (NO).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden):
C 49.42 % / 49.12 %, H 4.89 % / 4.63 %, N 4.43 % / 4.40 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂)(μ-P'Bu₂)(μ-dppppha)] (2f):

Ausbeute: 39 mg (20%).

Summenformel: C₄₂H₄₄N₃O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.67–7.08 (m, 20H, P(C₆H₅)₂), 6.85–5.85 (m, 5H, NC₆H₅), 1.40 (d, 18H, ³J_{P,H} = 13.9 Hz, μ-P'Bu₂), -11.25 (ddd, 1H, ²J_{P,H} = 24.0 Hz, ²J_{P,H} = 20.0 Hz, ²J_{P,H} = 17.3 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 237.6 (dd, ²J_{P,P} = 192.5 Hz, ²J_{P,P} = 173.9 Hz, μ-P'Bu₂), 112.1 (dd, ²J_{P,P} = 173.9 Hz, ²J_{P,P} = 121.4 Hz, μ-dppppha), 92.4 (dd, ²J_{P,P} = 192.5 Hz, ²J_{P,P} = 121.4 Hz, μ-dppppha).
- ¹³C{H}-NMR (68 MHz, CD₂Cl₂): δ = 135.6–127.0 (C₆H₅), 33.7 (CH₃).
- IR: $\tilde{\nu}$ = 2024 st, 1965 sst, 1734 st (CO), 1390 schw, 1367 schw (NN), 1027 st, 999 sch (NO).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden):
C 51.38 % / 50.99 %, H 4.52 % / 4.63 %, N 4.28 % / 4.32 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂)(μ-P'Bu₂)(μ-dppbza)] (2g):

Ausbeute: 124 mg (62%).

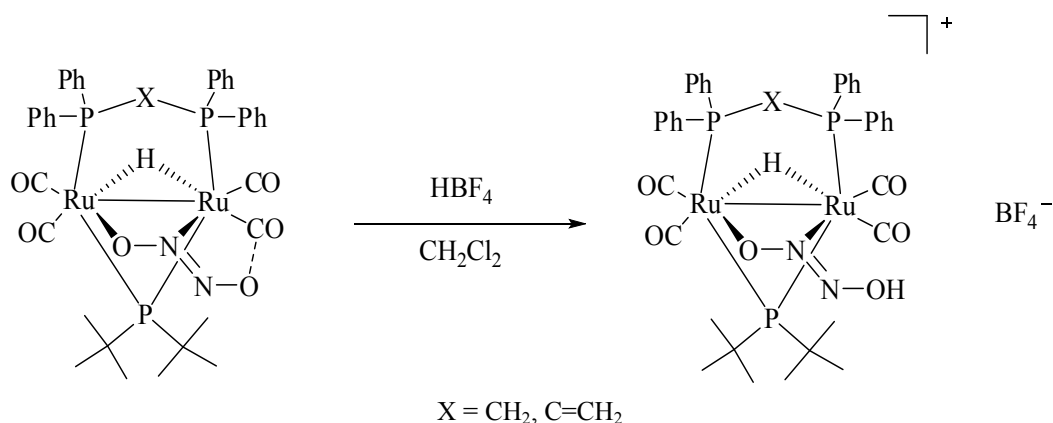
Summenformel: C₄₃H₄₆N₃O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.72–6.97 (m, 20H, P(C₆H₅)₂), 7.35–6.60 (m, 5H, C₆H₅), 4.77–4.75 (m, 1H, CH₂), 4.06–4.04 (m, 1H, CH₂), 1.36 (d, 18H, ³J_{P,H} = 13.9 Hz, μ-P'Bu₂), -11.35–(-11.44) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 230.7 (dd, ²J_{P,P} = 191.3 Hz, ²J_{P,P} = 173.7 Hz, μ-P'Bu₂), 117.5 (dd, ²J_{P,P} = 173.7 Hz, ²J_{P,P} = 113.9 Hz, μ-dppbza), 90.0 (dd, ²J_{P,P} = 191.3 Hz, ²J_{P,P} = 113.9 Hz, μ-dppbza).
- IR: $\tilde{\nu}$ = 2028 st, 1968 sst, 1939 m, 1728 st (CO), 1398 schw, 1390 schw (NN), 1039 st, 981 m, 954 m (NO).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden):
C 51.86 % / 52.10 %, H 4.66 % / 4.60 %, N 4.22 % / 4.14 %.

5.3.5 Synthese der protonierten Hyponitrito-Komplexe

Reaktion:



Literatur: H.-C. Böttcher, C. Wagner, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6294.

Verwendete Chemikalien: **2a**, **2d**, Borfluorwasserstoffsäure, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: Der entsprechende Hyponitritokomplex (0.2 mmol) wird in Dichlormethan (15 mL) gelöst und mit Borfluorwasserstoffsäure (50 % aq., 100 μL) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die blass gelbe Lösung am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der resultierende Feststoff aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Man erhält blass gelbe Kristallstäbchen.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂H)(μ-P'Bu₂)(μ-dppm)]BF₄ (3a**):**

Ausbeute: 181 mg (91%).

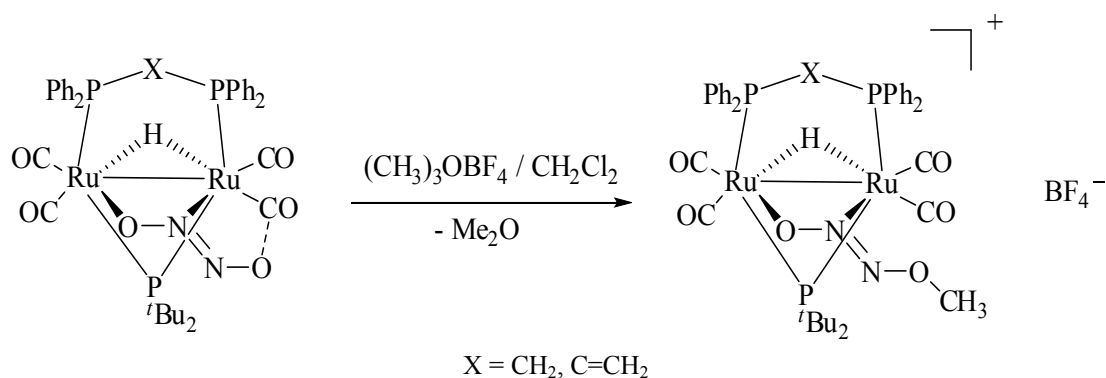
Summenformel: C₃₇H₄₂BF₄N₂O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 11.13 (s, 1H, NOH), 7.76–7.11 (m, 20H, C₆H₅), 3.06 (m, 1H, CH₂), 1.90 (m, 1H, CH₂), 1.55 (d, 18H, ³J_{P,H} = 14.3 Hz, P'Bu₂), –12.57–(–12.68) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 274.9 (dd, ²J_{P,P} = 187.8 Hz, ²J_{P,P} = 147.3 Hz, μ-P'Bu₂), 42.6 (dd, ²J_{P,P} = 147.3 Hz, ²J_{P,P} = 62.3 Hz, μ-dppm), 37.5 (dd, ²J_{P,P} = 62.3 Hz, ²J_{P,P} = 187.2 Hz, μ-dppm).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2046 st, 2039 st, 1999 sst, 1985 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 44.78 % / 45.01 %, H 4.27 % / 4.69 %, N 2.82 % / 3.21 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂H)(μ-P^tBu₂)(μ-dppen)]BF₄ (3b):**Ausbeute:** 174 mg (87%).**Summenformel:** C₃₈H₄₂BF₄N₂O₆P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.21 (s, 1H, NOH), 7.81–7.18 (m, 20H, C₆H₅), 6.88 (ddd, 1H, ²J_{H,H} = 1.0 Hz, ³J_{P,H} = 15.4 Hz, ³J_{P,H} = 28.7 Hz, =CH2), 6.37 (ddd, 1H, ²J_{H,H} = 1.0 Hz, ³J_{P,H} = 16.3 Hz, ³J_{P,H} = 31.0 Hz, =CH2), 1.57 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.4 Hz, μ-P^tBu₂), 1.47 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.4 Hz, μ-P^tBu₂), -12.0 (ddd, 1H, ²J_{P,H} = 16.3 Hz, ²J_{P,H} = 17.8 Hz, ²J_{P,H} = 24.5 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 260.4 (dd, ²J_{P,P} = 146.7 Hz, ²J_{P,P} = 187.8 Hz, μ-P^tBu₂), 42.2 (dd, ²J_{P,P} = 146.7 Hz, ²J_{P,P} = 105.6 Hz, μ-dppen), 33.2 (dd, ²J_{P,P} = 187.8 Hz, ²J_{P,P} = 105.6 Hz, μ-dppen).
- IR: ν̃(CO) = 2045 sst, 1999 sst.

5.3.6 Synthese der methylierten Hyponitrito-Komplexe**Reaktion:****Literatur:** H.-C. Böttcher, C. Wagner, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6294.**Verwendete Chemikalien:** 2a, 2d, Dichlormethan, Diethylether, Trimethyloxonium-tetrafluoroborat.

Durchführung: Der entsprechende Hyponitritokomplex (0.2 mmol) wird in Dichlormethan (15 mL) gelöst und mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat. (30 mg, 0.2 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die blass gelbe Lösung am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der resultierende Feststoff aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Man erhält blass gelbe Kristallstäbchen.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂CH₃)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)]BF₄ (4a):

Ausbeute: 161 mg (79%).

Summenformel: C₃₈H₄₄BF₄N₂O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.99–7.11 (m, 20H, C₆H₅), 3.65–3.61 (m, 1H, CH₂), 3.10 (s, 3H, OCH₃), 1.83–1.79 (m, 1H, CH₂), 1.54 (d, 18H, ³J_{P,H} = 14.2 Hz, ^tBu), –12.51–(–12.60) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 278.0 (dd, ²J_{P,P} = 186.2 Hz, ²J_{P,P} = 143.7 Hz, μ-P^tBu₂), 43.4 (dd, ²J_{P,P} = 143.7 Hz, ²J_{P,P} = 60.5 Hz, μ-dppm), 39.3 (dd, ²J_{P,P} = 186.2 Hz, ²J_{P,P} = 60.5 Hz, μ-dppm).
- IR: ν̃(CO) = 2061 schw, 2053 sst, 2000 sst, 1973 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 45.34 % / 44.98 %, H 4.41 % / 4.70 %, N 2.78 % / 2.55 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-N₂O₂CH₃)(μ-P^tBu₂)(μ-dppen)]BF₄ (4b):

Ausbeute: 167 mg (82%).

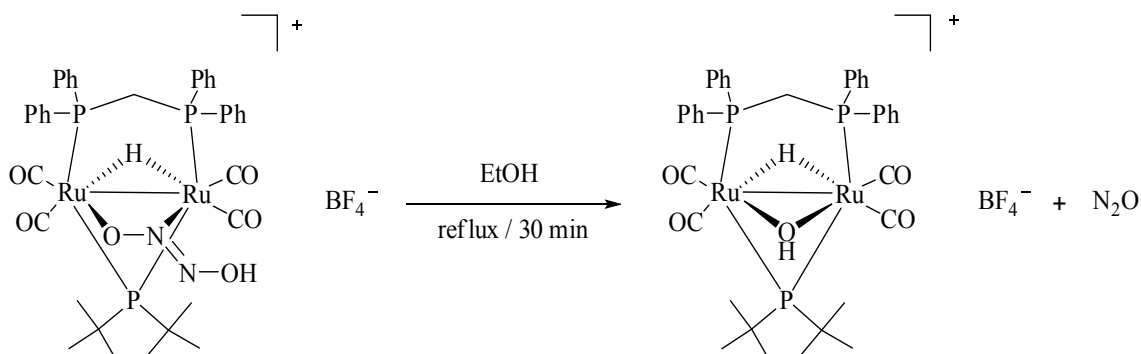
Summenformel: C₃₉H₄₄BF₄N₂O₆P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.81–7.20 (m, 20H, C₆H₅), 6.95 (ddd, 1H, ³J_{P,H} = 28.2 Hz, ³J_{P,H} = 15.1 Hz, ²J_{H,H} = 1.0 Hz, =CH₂), 6.46 (ddd, 1H, ³J_{P,H} = 30.2 Hz, ³J_{P,H} = 16.2 Hz, ²J_{H,H} = 1.0 Hz, =CH₂), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 1.58 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.4 Hz, ^tBu), 1.49 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.4 Hz, ^tBu), –12.03 (ddd, 1H, ²J_{P,H} = 16.6 Hz, ²J_{P,H} = 17.8 Hz, ²J_{P,H} = 24.3 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 261.5 (dd, ²J_{P,P} = 145.6 Hz, ²J_{P,P} = 187.8 Hz, μ-P^tBu₂), 41.8 (dd, ²J_{P,P} = 145.6 Hz, ²J_{P,P} = 106.8 Hz, μ-dppen), 34.4 (dd, ²J_{P,P} = 187.8 Hz, ²J_{P,P} = 106.8 Hz, μ-dppen).

5.3.7 Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (5)

Reaktion:



Literatur: H.-C. Böttcher, C. Wagner, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6294.

T. Mayer, P. Mayer, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 41.

Verwendete Chemikalien: 3a, Ethanol, Diethylether, Dichlormethan.

Durchführung: $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (496 mg, 0.5 mmol) wird in Ethanol (20 mL) aufgenommen und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form blass gelber Stäbchen.

Ausbeute: 408 mg (86%).

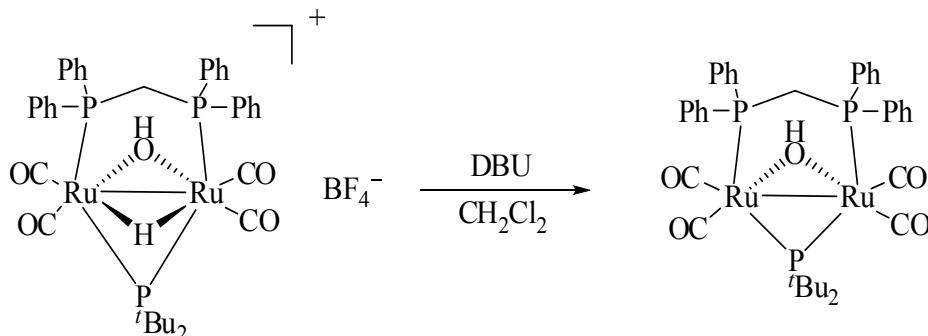
Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 7.54–7.19 (m, 20H, C_6H_5), 2.64 (m, 1H, CH_2), 1.87 (m, 1H, CH_2), 1.58 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}} = 14.1$ Hz, $t\text{Bu}$), 1.49 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}} = 14.5$ Hz, $t\text{Bu}$), –0.04 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, $\mu\text{-OH}$), –11.11–(–11.22) (m, 1H, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CDCl_3): δ = 228.6 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 183.8$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 43.1 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 183.8$ Hz, $\mu\text{-dppm}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2044$ sst, 2025 sst, 1984 sst, 1970 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 46.83 % / 46.63 %, H 4.46 % / 4.52 %.

5.3.8 Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**6**)

Reaktion:



Literatur: H.-C. Böttcher, C. Wagner, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6294.

T. Mayer, P. Mayer, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *700*, 41.

Verwendete Chemikalien: **5**, Dichlormethan, DBU, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran.

Durchführung: Eine Lösung von **5** (474 mg, 0.5 mmol) in Tetrahydrofuran (20 mL) wird mit DBU (1 mL) versetzt. Die blass gelbe Lösung wird innerhalb 15 min intensiv gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:10) umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form gelber Kristallstäbchen.

Ausbeute: 349 mg (81%).

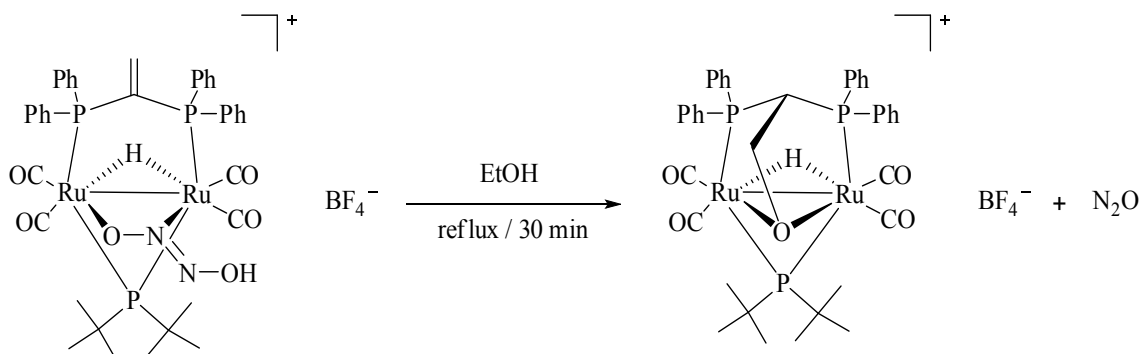
Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.55–7.01 (m, 20H, C_6H_5), 2.98 (m, 1H, CH_2), 2.60 (m, 1H, CH_2), 1.62 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 13.5 Hz, ^tBu), 1.45 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 11.7 Hz, ^tBu), –1.56–(–1.57) (m, 1H, $\mu\text{-OH}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CDCl_3): δ = 249.4 (t, $^2J_{\text{P,P}}$ = 173.9 Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 29.5 (d, $^2J_{\text{P,P}}$ = 173.9 Hz, $\mu\text{-dppm}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 1992 sst, 1969 sst, 1923 sst, 1909 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 51.63 % / 51.89 %, H 4.80 % / 4.88 %.

5.3.9 Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\eta^3\text{-}\mu\text{-dppetO})]\text{BF}_4$ (7)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: **3b**, Ethanol, Diethylether, Dichlormethan.

Durchführung: **3b** (244 mg, 0.28 mmol) wird in Ethanol (20 mL) aufgenommen und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form blass gelber Stäbchen (182 mg, 75 %).

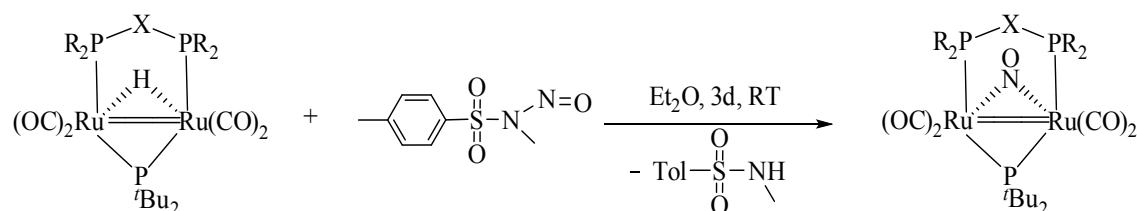
Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.58–7.30 (m, 20H, C_6H_5), 3.75–3.71 (m, 2H, CH_2), 2.15–2.11 (m, 1H, CH), 1.59 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 14.2 Hz, $t\text{Bu}$), 1.47 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 15.1 Hz, $t\text{Bu}$), –10.44–(–10.53) (m, 1H, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): δ = 208.9 (t, $^2J_{\text{P,P}}$ = 164.3 Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 63.2 (d, $^2J_{\text{P,P}}$ = 164.3 Hz, $\mu\text{-dppetO}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2050 sst, 1989 sst.

5.3.10 Synthese der Nitrosyl-Komplexe

Reaktion:



X = CH₂, C=CH₂, NH, NⁿPr, NPh, NBz; R = Me, Cy, Ph.

Verwendete Chemikalien: **1a–h**, Aceton, Aluminiumoxid, Diazald[®], Diethylether, Toluol, Wasser.

Durchführung: Der entsprechende Dirutheniumkomplex (**1a–h**, 0.25 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst. Diazald[®] (268 mg, 1.25 mmol) wird zugegeben und die Mischung 3d bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene grüne Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der resultierende Feststoff säulenchromatographisch aufgereinigt (Aluminiumoxid/Toluol) und getrocknet. Umkristallisation aus einem Wasser-Aceton-Gemisch (offen an Luft) führt zu grünen Kristallblöcken.

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dppm)] (9a):

Ausbeute: 147 mg (67%).

Summenformel: C₃₇H₄₀NO₅P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.42–7.06 (m, 20H, C₆H₅), 2.86–2.72 (m, 2H, CH₂), 1.94 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu), 1.03 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 220.1 (t, ²J_{P,P} = 129.1 Hz, μ-P^tBu₂), 36.5 (d, ²J_{P,P} = 129.1 Hz, μ-dppm).
- IR: ν̃ = 1998 m, 1970 st, 1942 sst, 1934 sst (CO), 1467 st (NO).
- MS (DEI+) m/z = 875.2 [M⁺].

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dmpm)] (9b):**Ausbeute:** 117 mg (75%).**Summenformel:** C₁₇H₃₂NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.80 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu), 1.60–1.58 (m, 2H, CH₂), 1.57–1.55 (m, 6H, CH₃), 1.47 (m, 6H, CH₃), 0.88 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 207.7 (t, ²J_{P,P} = 130.3 Hz, μ-P^tBu₂), 12.1 (d, ²J_{P,P} = 130.3 Hz, μ-dmpm).
- IR: $\tilde{\nu}$ = 1963 st, 1916 sst (CO), 1488 st (NO)

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dcypm)] (9c):**Ausbeute:** 139 mg (62%).**Summenformel:** C₃₇H₆₄NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.84 (d, 9H, ³J_{P,H} = 13.6 Hz, ^tBu), 1.62–1.01 (m, 44H, Cy), 1.29–1.26 (m, 2H, CH₂), 0.94 (d, 9H, ³J_{P,H} = 13.5 Hz, ^tBu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 216.4 (t, ²J_{P,P} = 126.8 Hz, μ-P^tBu₂), 55.1 (d, ²J_{P,P} = 126.8 Hz, μ-dcypm).
- IR: $\tilde{\nu}$ = 1980 st, 1949 sst, 1920 sst, 1904 sst (CO), 1487 st (NO).

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dppen)] (9d):**Ausbeute:** 160 mg (72%).**Summenformel:** C₃₈H₄₀NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.38–7.12 (m, 20H, C₆H₅), 6.27 (t, ³J_{P,H} = 20.5 Hz, 2H, =CH₂), 1.93 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu), 1.01 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu).
 - ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 211.3 (t, ²J_{P,P} = 127.9 Hz, μ-P^tBu₂), 41.7 (d, ²J_{P,P} = 127.9 Hz, μ-dppen).
 - IR: $\tilde{\nu}$ = 1972 st, 1945 sst, 1933 sst, 1906 st (CO), 1490 st (NO).
-

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P'Bu₂)(μ-dppa) (9e):

Ausbeute: 142 mg (65%)

Summenformel: C₃₆H₃₉N₂O₅P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.47–7.31 (m, 20H, C₆H₅), 1.54 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.2 Hz, ^tBu), 1.05 (d, ⁹H, 3J_{P,H} = 14.2 Hz, ^tBu), –8.43 (dt, ²J_{P,H} = 31.2 Hz, ²J_{P,H} = 15.1 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 224.1 (t, ²J_{P,P} = 111.6 Hz, μ-P'Bu₂), 76.9 (d, ²J_{P,P} = 111.6 Hz, μ-dppa).
- IR: ν̃ = 2032 m, 2007 st, 1972 sst, 1939 st (CO), 1551 sst (NO).

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P'Bu₂)(μ-dppra) (9f):

Ausbeute: 105 mg (46%).

Summenformel: C₃₉H₄₅N₂O₅P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.63–7.31 (m, 20H, C₆H₅), 3.72–3.68 (m, 2H, NCH₂), 2.57–2.53 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.77 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu), 0.88 (d, ³J_{P,H} = 14.0 Hz, 9H, ^tBu), 0.15–0.11 (m, 3H, CH₂CH₃).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 213.9 (t, ²J_{P,P} = 129.1 Hz, μ-P'Bu₂), 104.6 (d, ²J_{P,P} = 129.1 Hz, μ-dpppr).
- IR: ν̃ = 2026 st, 1966 st, 1944 st, 1921 sst (CO), 1615 m (NO).

[Ru₂(CO)₄(μ-NO)(μ-P'Bu₂)(μ-dpppha) (9g):

Ausbeute: 48 mg (20%).

Summenformel: C₄₂H₄₃N₂O₅P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.85–6.79 (m, 25H, C₆H₅), 1.37 (d, 9H, ³J_{P,H} = 14.5 Hz, ^tBu), 1.08 (d, 9H, ³J_{P,H} = 13.2 Hz, ^tBu).

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 221.1$ (t, $^2J_{\text{P,P}} = 133.8$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 104.7 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 133.8$ Hz, $\mu\text{-dpppha}$).
- IR: $\tilde{\nu} = 2026$ st, 1932 st (CO), 1595 m (NO).

$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (9h):

Ausbeute: ~10 mg (4%).

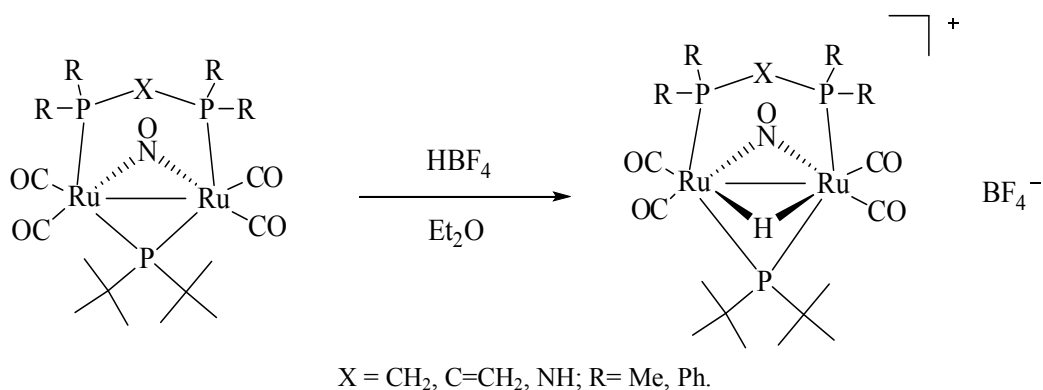
Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 212$ ($t^2J_{\text{P,P}} = 131.5$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 104.2 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 131.5$ Hz, $\mu\text{-dppbza}$)

5.3.11 Synthese der „protonierten“ Nitrosyl-Komplexe

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: 9a, 9b, 9d, 9e, Borfluorwasserstoffsäure, Diethylether, Dichlormethan.

Durchführung: Der entsprechende Nitrosyl-Komplex (0.22 mmol) wird in Diethylether (15 mL) gelöst. Unter starkem Rühren wird Borfluorwasserstoffsäure (51 % in Diethylether, 59.2 μL , 0.22 mmol) zugegeben. Nach 1 h wird die entstandene hellgrüne Suspension abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Grüne Kristallstäbchen werden durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Produkts in Dichlormethan erhalten.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-NO)(μ-P'Bu₂)(μ-dppm)]BF₄ (10a):**Ausbeute:** 171 mg (80%).**Summenformel:** C₃₇H₄₁BF₄NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.54–7.19 (m, 20H, C₆H₅), 3.49–3.46 (m, 2H, CH₂), 1.76 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.2 Hz, ^tBu), 1.17 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.2 Hz, ^tBu), –8.67–(–8.76) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 184.5 (t, ²J_{P,P} = 134.2 Hz, μ-P'Bu₂), 40.2 (d, ²J_{P,P} = 134.2 Hz, μ-dppm).
- IR: ν̃(CO) = 2072 m, 2051 st, 2034 st, 2015 st (CO), 1547 st (NO).
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 46.22 % / 45.91 %, H 4.30 % / 4.53 %, N 1.46 % / 1.32 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-NO)(μ-P'Bu₂)(μ-dmpm)]BF₄ (10b):**Ausbeute:** 120 mg (87%).**Summenformel:** C₁₇H₃₃NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.89–1.85 (m, 6H, PCH₃), 1.63 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.3 Hz, ^tBu), 1.65–1.60 (m, 2H, CH₂), 1.52–1.45 (m, 6H, PCH₃), 1.10 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.0 Hz, ^tBu), –9.59–(–9.67) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 170.9 (t, ²J_{P,P} = 129.0 Hz, μ-P'Bu₂), 23.7 (d, ²J_{P,P} = 129.0 Hz, μ-dmpm).
- IR: ν̃ = 2060 m, 2029 st, 2012 st, 1978 sst (CO), 1539 sst (NO).

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dppen)]BF₄ (10c):**Ausbeute:** 178 mg (83%).**Summenformel:** C₃₈H₄₁BF₄NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

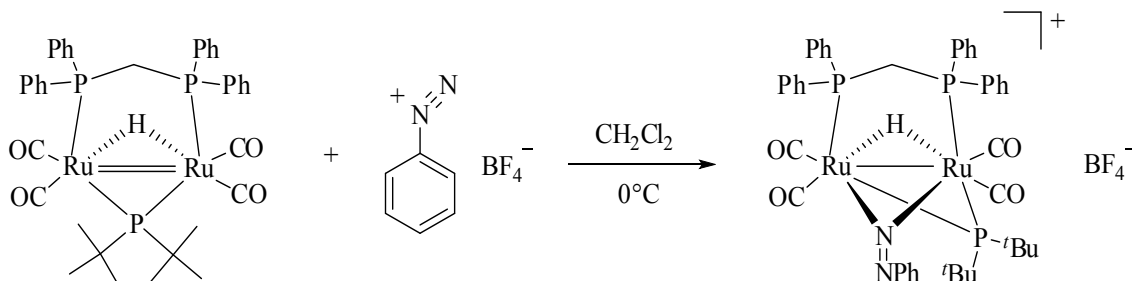
- ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.60–7.09 (m, 20H, C₆H₅), 6.54 (t, 2H, ³J_{P,H} = 21.4 Hz, =CH₂), 1.77 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.9 Hz, ^tBu), 1.18 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.3 Hz, ^tBu), –8.37 (dt, 1H, ³J_{P,H} = 13.8 Hz, ³J_{P,H} = 23.2 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 169.8 (t, ²J_{P,P} = 133.8 Hz, μ-P^tBu₂), 37.0 (d, ²J_{P,P} = 133.8 Hz, μ-dppen).
- IR: ν̃(CO) = 2038 st, 2006 st (CO), 1547 st (NO).

[Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-NO)(μ-P^tBu₂)(μ-dppa)]BF₄ (10d):**Ausbeute:** 176 mg (82%).**Summenformel:** C₃₈H₄₁BF₄NO₅P₃Ru₂**Analytik:**

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.62–7.36, 7.17–7.10 (m, 20H, C₆H₅), 4.00 (br, 1H, NH), 1.69 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.5 Hz, ^tBu), 1.15 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.6 Hz, ^tBu), –8.61–(–8.72) (m, 1H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 188.5 (t, ²J_{P,P} = 140.9 Hz, μ-P^tBu₂), 83.3 (d, ²J_{P,P} = 140.9 Hz, μ-dppa).
- IR: ν̃(CO) = 2068 st, 2036 sst, 2026 sst, 1989 st (CO), 1559 sst (NO).

5.3.12 Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (11)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: **1a**, Dichlormethan, Phenyldiazoniumtetrafluoroborat, Diethylether.

Durchführung: **1a** (120 mg, 0.14 mmol) wird in Dichlormethan (5 mL) gelöst. Bei 0°C wird Phenyldiazoniumtetrafluoroborat (27 mg, 0.14 mmol) zugegeben und die Mischung 1h gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man Diethylether (10 mL) hinzu und filtriert den entstehenden gelben Feststoff ab. Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) ergibt das Produkt in Form gelber Kristallblöcke.

Ausbeute: 81 mg (56%).

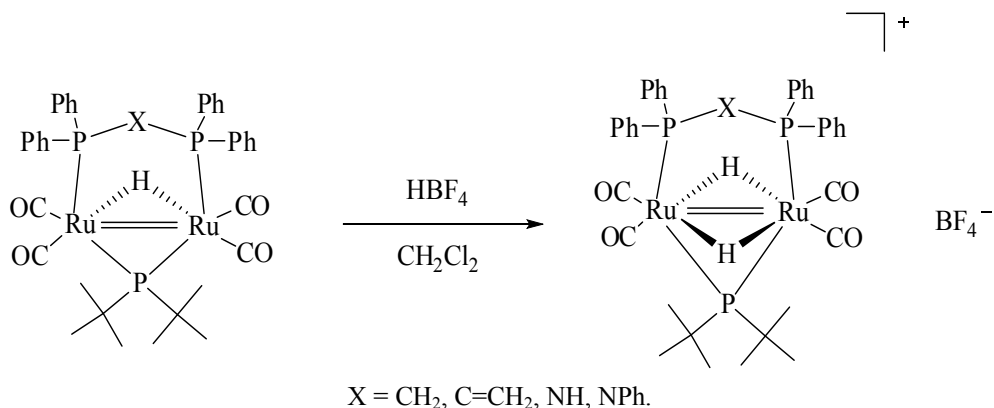
Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.69–6.79 (m, 25H, C_6H_5), 2.74 (m, 2H, CH_2), 1.68 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}} = 14.8$ Hz, ^tBu), 1.58 (d, 9H, $^3J_{\text{P,H}} = 14.8$ Hz, ^tBu).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): δ = 300.8 (dd, $^2J_{\text{P,P}} = 162.6$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 156.11$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 38.8 (dd, $^2J_{\text{P,P}} = 156.1$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 37.6$ Hz, $\mu\text{-dppm}$), 33.1 (dd, $^2J_{\text{P,P}} = 162.6$ Hz, $^2J_{\text{P,P}} = 37.6$ Hz, $\mu\text{-dppm}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2029$ sst, 1981 sst.
- MS (FAB+): $m/z = 951.3$ $[\text{M}]^+$, 923.3 $[\text{M-N}_2]^+$, 846.3 $[\text{M-N}_2\text{Ph}]^+$.

5.3.13 Synthese der zweifach hydridoverbrückten Komplexe

Reaktion:



Literatur: H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 144.

Verwendete Chemikalien: **1a**, **1d**, **1e**, **1g**, Borfluorwasserstoffsäure, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: Der entsprechende Komplex (0.3 mmol) wird in Dichlormethan (15 mL) gelöst und mit Borfluorwasserstoffsäure (50 % aq., 150 μ L) versetzt. Nach 1 h Rühren wird die resultierende gelbe Lösung am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe Feststoff wird aus Dichlormethan/Diethylether (1:2) umkristallisiert. Das Produkt wird in Form blass gelber Stäbchen erhalten.

[Ru₂(CO)₄(μ -H)₂(μ -P'Bu₂)(μ -dppm)]BF₄ (12a**):**

Ausbeute: 243 mg (87%).

Summenformel: C₃₇H₄₂BF₄O₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₃COCD₃): δ = 7.67–7.39 (m, 20H, C₆H₅), 3.92–3.87 (m, 2H, CH₂), 1.54 (d, 18H, ³J_{P,H} = 15.5 Hz, ^tBu), –13.43–(–13.54) (m, 2H, μ -H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₃COCD₃): δ = 253.89 (t, ²J_{P,P} = 146.4 Hz, μ -P'Bu₂), 46.46 (d, ²J_{P,P} = 146.4 Hz, μ -dppm).
- IR: $\tilde{\nu}$ (CO) = 2067 st, 2048 sst, 2021 st, 2002 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 47.65 % / 47.43 %, H 4.54 % / 4.09 %.
- MS (FAB⁺): m/z = 845.8 [M⁺].

[Ru₂(CO)₄(μ-H)₂(μ-P^tBu₂)(μ-dppen)]BF₄ (12b):

Ausbeute: 241 mg (85%).

Summenformel: C₃₈H₄₂BF₄O₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.56–7.28 (m, 20H, C₆H₅), 6.68 (t, 2H, ³J_{P,H} = 21.1 Hz, =CH₂), 1.49 (d, 18H, ³J_{P,H} = 15.8 Hz, ^tBu), –13.5 (dt, 2H, ²J_{P,H} = 21.1 Hz, ²J_{P,H} = 13.9 Hz, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 241.8 (t, ²J_{P,P} = 146.7 Hz, μ-P^tBu₂), 39.7 (d, ²J_{P,P} = 146.7 Hz, μ-dppen).
- IR: ν̃(CO) = 2050 schw, 2032 st, 1989 st, 1960 schw.

[Ru₂(CO)₄(μ-H)₂(μ-P^tBu₂)(μ-dppa)]BF₄ (12c):

Ausbeute: 174 mg (62%).

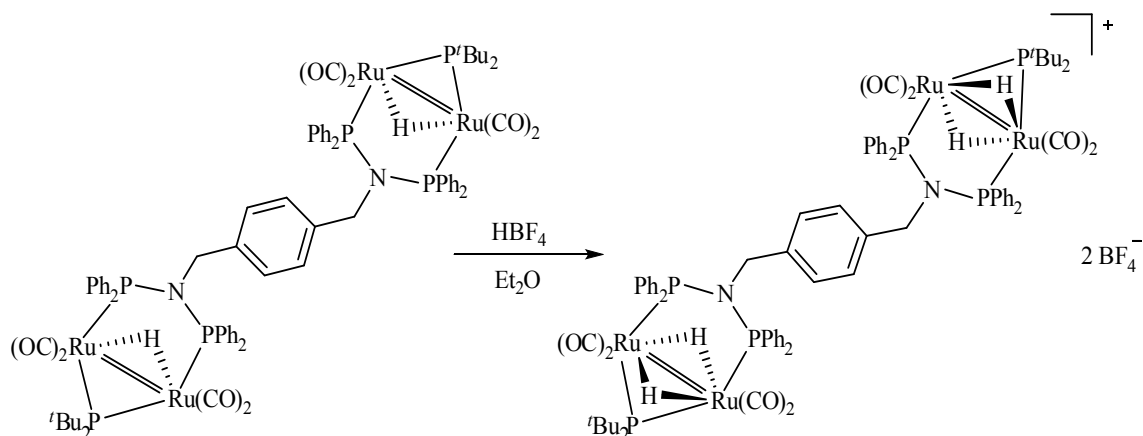
Summenformel: C₃₆H₄₁BF₄NO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.60–7.39 (m, 20H, C₆H₅), 4.71–4.67 (m, 1H, NH), 1.45 (d, 18H, ³J_{P,H} = 15.8 Hz, ^tBu), –14.02–(–14.11) (m, 2H, μ-H).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 258.3 (t, ²J_{P,P} = 156.1 Hz, μ-P^tBu₂), 87.3 (d, ²J_{P,P} = 156.1 Hz, μ-dppa).
- IR: ν̃(CO) = 2054 schw, 2037 st, 1994 st, 1967 schw.

5.3.14 Synthese von $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})](\text{BF}_4)_2$ (**12e**)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: **1i**, Borfluorwasserstoffsäure, Diethylether, Dichlormethan.

Durchführung: **1i** (538 mg, 0.3 mmol) wird in Diethylether (20 mL) gelöst. Eine Lösung von HBF_4 in Diethylether (51 %, 0.6 mmol, 86.8 μL) wird langsam zugetropft. Nach einer Stunde färbt sich die Lösung gelb und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach drei Tagen wird der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (dreimal 5 mL) gewaschen. Man erhält das Produkt als gelbes Pulver. Durch Diffusion von Diethylether (10 mL) in eine Lösung von **12e** (300 mg) in Dichlormethan (5 mL) entstehen über Nacht gelbe Kristallnadeln.

Ausbeute: 460 mg (78%).

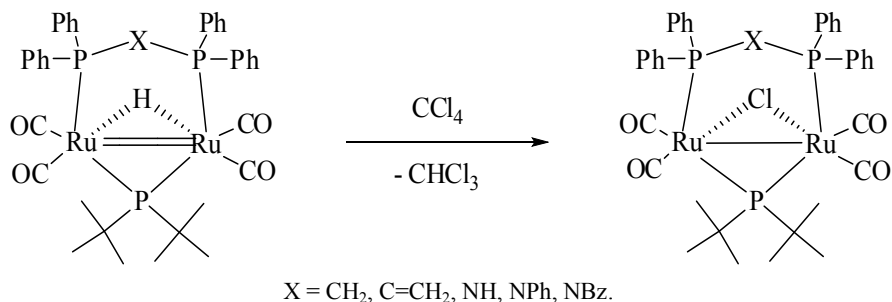
Summenformel: $\text{C}_{80}\text{H}_{88}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_6\text{Ru}_4$

Analytik:

- ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.65–7.43 (m, 44H, Ph), 4.15 (t, 4H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 6.9 Hz, CH_2), 1.37 (d, 36H, $^3J_{\text{P,H}}$ = 15.8 Hz, ^tBu), -14.03 (dt, 4H, $^2J_{\text{P,H}}$ = 19.8 Hz, $^2J_{\text{P,H}}$ = 13.9 Hz, $\mu\text{-H}$).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): δ = 240.2 (t, $^2J_{\text{P,P}}$ = 160.8 Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 106.6 (d, $^2J_{\text{P,P}}$ = 160.8 Hz, $\mu\text{-xdppa}$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{CO})$ = 2060 schw, 2040 st, 1995 st, 1970 schw

5.3.15 Synthese der Chloridoverbrückten Komplexe

Reaktion:



Literatur: H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 597.

Verwendete Chemikalien: **1a**, **1d**, **1e**, **1g**, **1h**, Dichlormethan, Ethanol, Tetrachlormethan.

Durchführung: Der entsprechende Startkomplex (0.2 mmol) wird in Tetrachlormethan (15 mL) gelöst und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der resultierende Feststoff aus Dichlormethan/Ethanol (1:2) umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form gelber Kristallstäbchen.

[Ru₂(CO)₄(μ-Cl)(μ-P'Bu₂)(μ-dppm)] (13a):

Ausbeute: 167 mg (95%).

Summenformel: C₃₇H₄₀ClO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.66–7.03 (m, 20H, C₆H₅), 3.23 (m, 2H, CH₂), 1.59 (d, 9H, ³J_{P,H} = 13.6 Hz, ^tBu), 1.46 (d, 9H, ³J_{P,H} = 13.1 Hz, ^tBu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 273.4 (t, ²J_{P,P} = 169.7 Hz, μ-P'Bu₂), 29.6 (d, ²J_{P,P} = 169.7 Hz, μ-dppm).
- IR: ν̃(CO) = 1996 st, 1977 sst, 1936 sst, 1919 sst.
- Elementaranalyse (berechnet / gefunden): C 50.54 % / 49.94 %, H 4.59 % / 4.86 %, Cl 4.03 % / 4.34 %.

[Ru₂(CO)₄(μ-Cl)(μ-P'Bu₂)(μ-dppen)] (13b):

Ausbeute: <10 mg.

Summenformel: C₃₈H₄₀ClO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 276.9 (t, ²J_{P,P} = 172.5 Hz, μ-P'Bu₂), 49.4 (d, ²J_{P,P} = 172.5 Hz, μ-dppen).

[Ru₂(CO)₄(μ-Cl)(μ-P'Bu₂)(μ-dppeCCl₃)] (14):

Ausbeute: <10 mg.

Summenformel: C₃₉H₄₁Cl₄O₄P₃Ru₂

Analytik:

- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 264.0 (t, ²J_{P,P} = 166.7 Hz, μ-P'Bu₂), 45.5 (d, ²J_{P,P} = 166.7 Hz, μ-dppeCCl₃).

[Ru₂(CO)₄(μ-Cl)(μ-P'Bu₂)(μ-dppa)] (13c):

Ausbeute: 134 mg (76%).

Summenformel: C₃₆H₃₉ClNO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.84–7.25 (m, 20H, C₆H₅), 3.85–3.81 (m, NH), 1.39 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.1 Hz, 'Bu), 1.25 (d, 9H, ³J_{P,H} = 15.1 Hz, 'Bu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 275.1 (t, ²J_{P,P} = 177.2 Hz, μ-P'Bu₂), 22.6 (d, ²J_{P,P} = 177.2 Hz, μ-dppa).

[Ru₂(CO)₄(μ-Cl)(μ-P^tBu₂)(μ-dpppha)] (13d):

Ausbeute: 119 mg (62%).

Summenformel: C₄₂H₄₃ClNO₄P₃Ru₂

Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.62–6.56 (m, 25H, C₆H₅), 1.45–1.28 (m, 18H, *t*Bu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 275.8 (t, ²J_{P,P} = 176.0 Hz, μ-P^tBu₂), 99.3 (d, ²J_{P,P} = 176.0 Hz, μ-dpppha).

[Ru₂(CO)₄(μ-Cl)(μ-P^tBu₂)(μ-dppbza)] (13e):

Ausbeute: 140 mg (72%).

Summenformel: C₄₃H₄₅ClNO₄P₃Ru₂

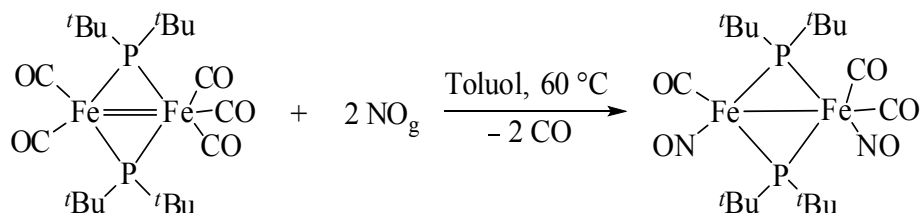
Analytik:

- ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.70–6.55 (m, 25H, C₆H₅), 4.44 (t, br, 2H, CH₂), 1.53–1.32 (m, 18H, *t*Bu).
- ³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CD₂Cl₂): δ = 266.9 (t, ²J_{P,P} = 174.9 Hz, μ-P^tBu₂), 98.6 (d, ²J_{P,P} = 174.9 Hz, μ-dppbza).
- IR: ν̃(CO) = 2056 st, 2037 st, 1989 st, 1970 sst.

5.3 Dieisenkomplexe

5.4.1 Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (15)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$, *n*-Pentan, Stickstoffmonoxid, Toluol.

Durchführung: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (100 mg, 0.18 mmol) wird in Toluol (25 mL) gelöst. Unter Erwärmen auf 60 °C wird Stickstoffmonoxid durch die grüne Lösung geleitet bis diese nach rotbraun umschlägt (ca. 10 min). Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der resultierende braune Feststoff in *n*-Pentan (10 mL) gelöst. Über Nacht bei –20 °C fällt das Produkt in Form dunkelroter Kristallplatten aus.

Ausbeute: 21 mg (21%).

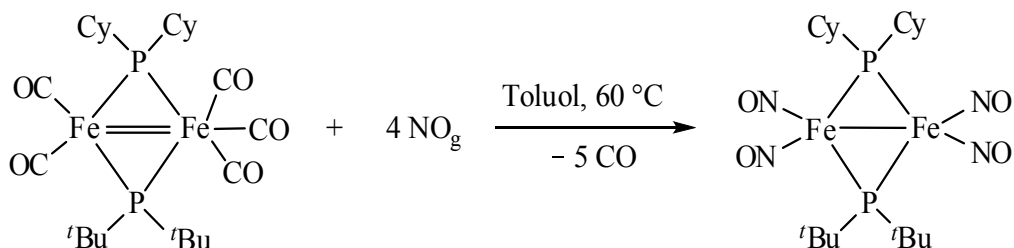
Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{N}_2\text{O}_5$

Analytik:

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, Toluol): $\delta = 402.0$ (s, *trans*-Produkt), 392.8 (s, *cis*-Produkt).
- IR: $\tilde{\nu} = 2001$ st, 1938 st, 1903 sst (CO), 1734 m, 1711 st, 1682 sst (NO).

5.4.2 Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-PCy}_2)]$ (16)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Cy}_2)]$, *n*-Pentan, Stickstoffmonoxid, Toluol.

Durchführung: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Cy}_2)]$ (100 mg, 0.168 mmol) wird in Toluol (25 mL) gelöst. Unter Erwärmen auf 60 °C wird Stickstoffmonoxid durch die grüne Lösung geleitet bis diese nach rotbraun umschlägt (ca. 30 min). Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der resultierende braune Feststoff in *n*-Pentan (10 mL) gelöst. Über Nacht bei –20 °C fällt das Produkt in Form schwarzbrauner Kristallplatten aus.

Ausbeute: 26 mg (26%).

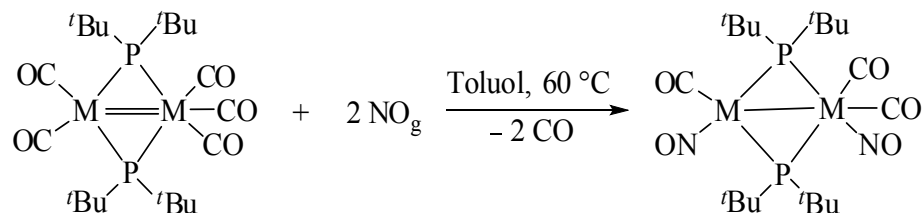
Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{N}_4\text{O}_4$

Analytik:

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 376.8$ (d, $^2J_{\text{P,P}} = 72.9$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$), 332.0 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 72.9$ Hz, $\mu\text{-PCy}_2$).
- IR: $\tilde{\nu}(\text{NO}) = 1730$ sst, 1698 sst.

5.4.3 Synthese von $[\text{FeRu}(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (17)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: $[\text{FeRu}(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$, *n*-Pentan, Stickstoffmonoxid, Toluol.

Durchführung: $[\text{FeRu}(\text{CO})_5(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (100 mg, 0.170 mmol) wird in Toluol (25 mL) gelöst. Es wird Stickstoffmonoxid durch die blaue Lösung geleitet bis diese nach rotbraun umschlägt (ca. 30 min). Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der resultierende braune Feststoff in *n*-Pentan (10 mL) gelöst. Über Nacht bei -20°C fällt das Produkt in Form schwarzbrauner Kristallplatten aus (23 mg, 0.04 mmol, 23 %).

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Ru}$

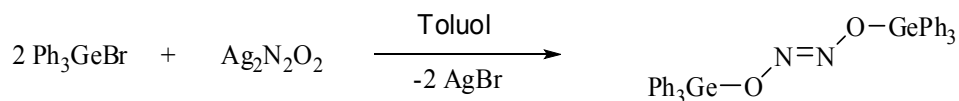
Analytik:

- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 362.7$ (s), 356.2 (s).
- IR: $\tilde{\nu} = 1983$ m, 1943 st br, 1893 sst, br (CO), 1694 m br (NO).

5.5 Hyponitritverbindungen der Tetrele

5.5.1 Synthese von Bis(triphenylgermyl)-hyponitrit (18)

Reaktion:



Verwendete Chemikalien: *i*-Hexan, *n*-Pentan, Silberhyponitrit, Triphenylgermaniumbromid, Toluol.

Durchführung: Triphenylgermaniumbromid (364 mg, 0.949 mmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst. Silberhyponitrit (154 mg, 0.558 mmol) wird zugegeben und die resultierende Suspension 20 h unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene Silberbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal aus Toluol/*i*-Hexan (1:2) umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farbloses, mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: 336 mg (53%).

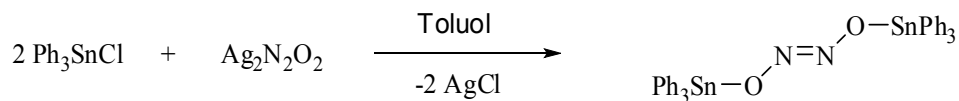
Summenformel: C₃₆H₃₀Ge₂N₂O₂

Analytik:

- ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 7.67–7.51 (m, 30 H, C₆H₅).
- ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 137.1, 135.2, 130.4, 128.7 (C₆H₅).
- IR: ν̃ = 964 sst (NO).
- Schmelzpunkt: 113 °C (unter Zersetzung).

5.5.2 Synthese von Bis(triphenylstannyl)-hyponitrit (19)

Reaktion:



Literatur: W. Beck, H. Engelmann, H. S. Smedal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 134.
T. Mayer, W. Beck, H.-C. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 345.

Verwendete Chemikalien: *i*-Hexan, Silberhyponitrit, Triphenylzinnchlorid, Toluol.

Durchführung: Triphenylzinnchlorid (262 mg, 0.680 mmol) wird in Toluol (10 mL) gelöst. Silberhyponitrit (110 mg, 0.399 mmol) wird zugegeben und die resultierende Suspension 20 h unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol/*i*-Hexan (1:2) umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farbloses, mikrokristallines Pulver.

Ausbeute: 96 mg (37%).

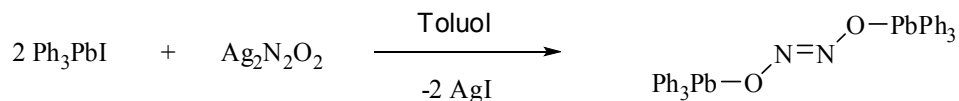
Summenformel: C₃₆H₃₀N₂O₂Sn₂

Analytik:

- ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 7.70–7.53 (m, 30 H, C₆H₅).
- ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 138.4, 136.8, 136.6, 129.8 (C₆H₅).
- ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, Toluol-*d*₈): δ = –87.9.
- IR: ν̃ = 1006 sst (NO).
- MS (DEI+): *m/z* = 715.9 [M⁺–N₂O]⁺.
- Schmelzpunkt: 128 °C (unter Zersetzung).

5.5.3 Synthese von Bis(triphenylplumbyl)-hyponitrit (20)

Reaktion:



Literatur:

W. Beck, H. Engelmann, H. S. Smedal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 134.

Verwendete Chemikalien: *i*-Hexan, Silberhyponitrit, Triphenylbleiodid, Toluol.

Durchführung: Triphenylbleiodid (540 mg, 0.960 mmol) wird in Toluol (20 mL) gelöst. Silberhyponitrit (396 mg, 1.72 mmol) wird zugegeben und die resultierende Suspension 18 h unter Lichtausschluss gerührt. Das ausgefallene Silberchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol/*i*-Hexan (1:2) umkristallisiert. Man erhält das Produkt als farbloses, mikrokristallines Pulver (184 mg, 0.197 mmol, 41 %).

Ausbeute:

Summenformel: C₃₆H₃₀N₂O₂Pb₂

Analytik:

- ¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 7.68–7.33 (m, 30 H, C₆H₅).
- ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, Toluol-*d*₈): δ = 137.9, 137.1, 130.5, 129.9 (C₆H₅).
- IR: ν̃ = 1015 sst (NO).
- MS (DEI+): *m/z* = 895.3 [M+H–N₂O]⁺.

6 Anhang

6.1 Projektionen der Elementarzellen

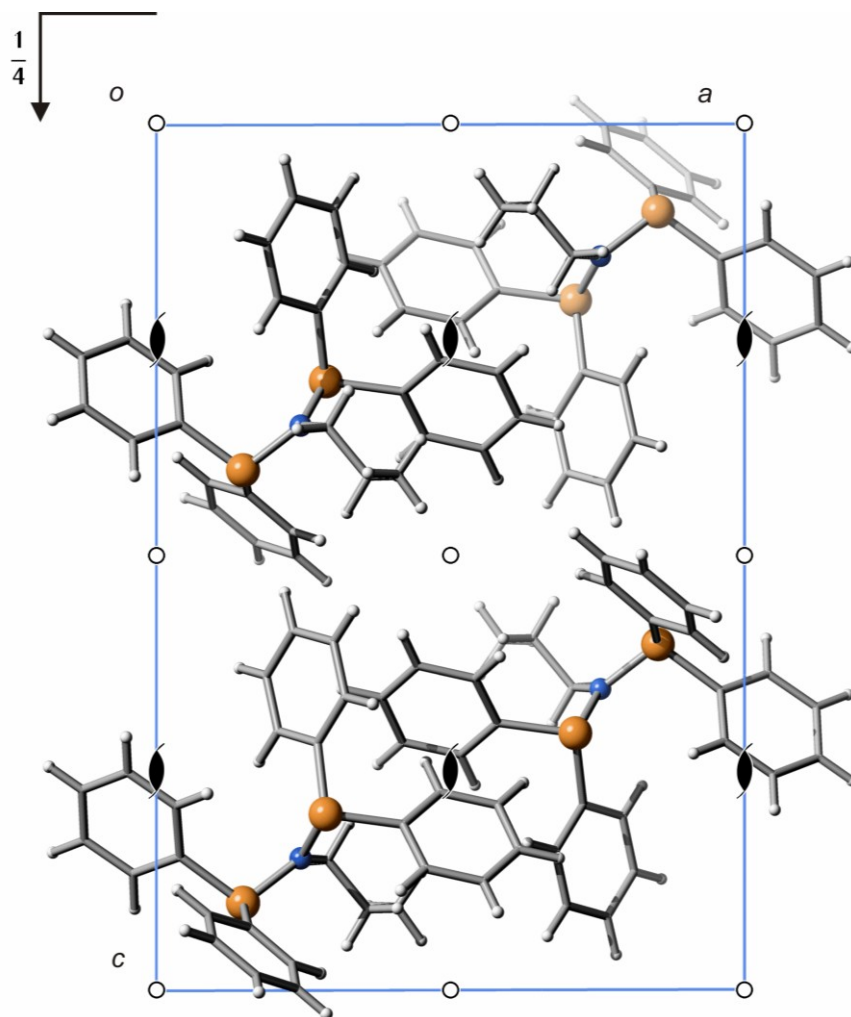


Abbildung 93: Die Kristallstruktur von dpppra mit Blickrichtung entlang $[010]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

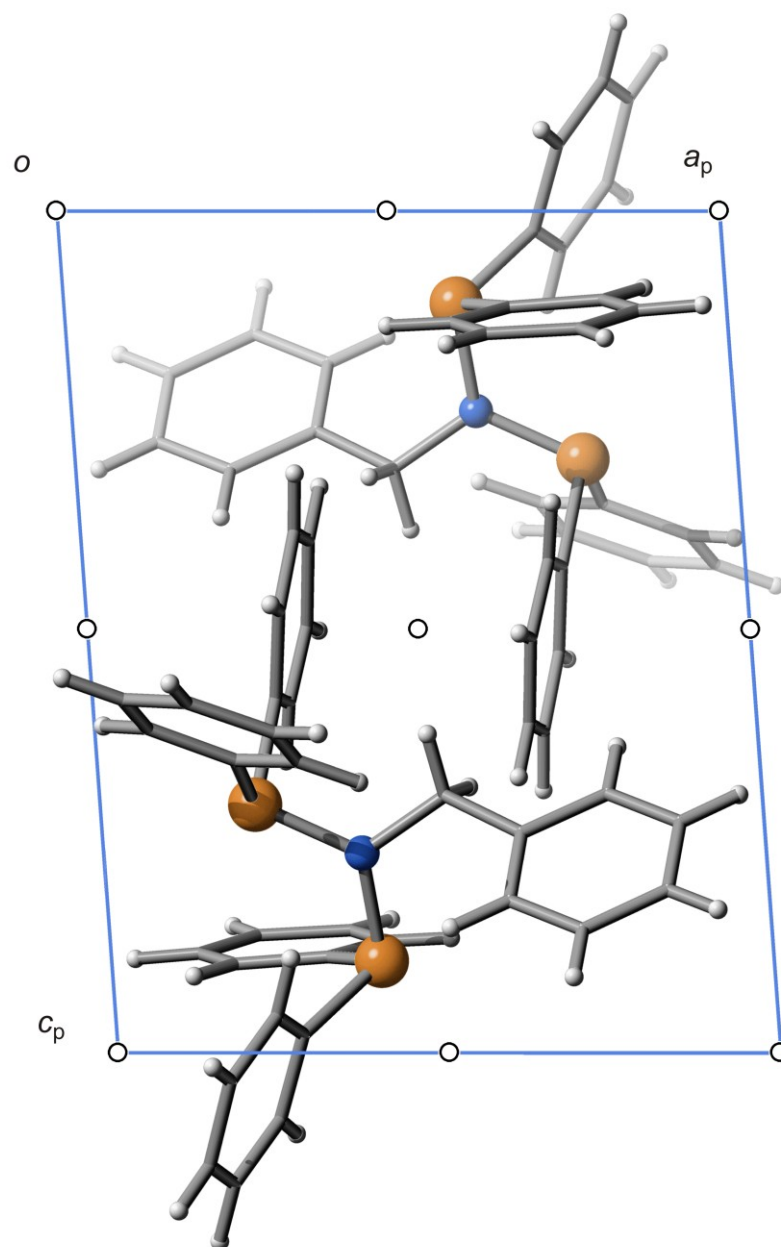


Abbildung 94: Die Kristallstruktur von dppbza mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

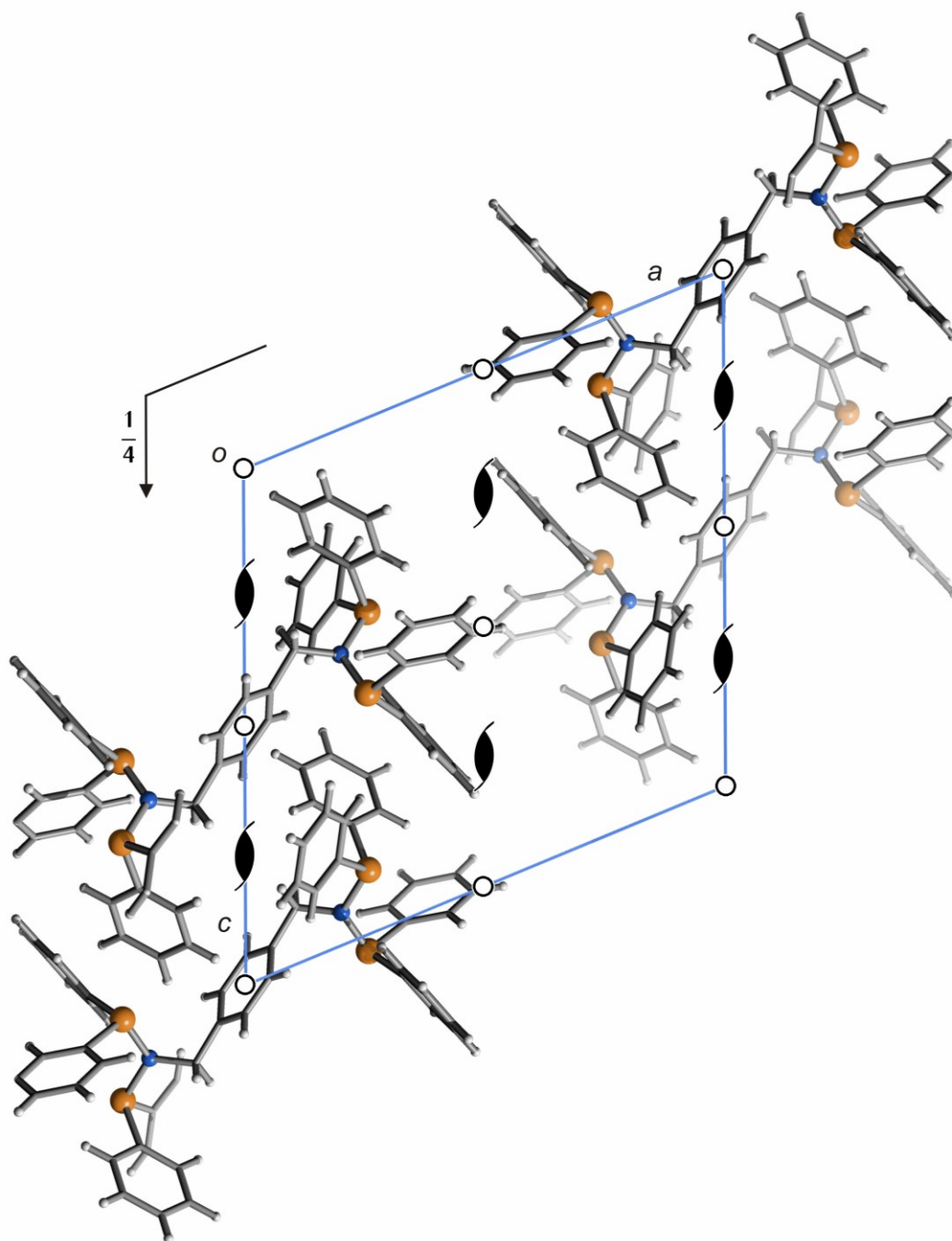


Abbildung 95: Die Kristallstruktur von xdppa mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

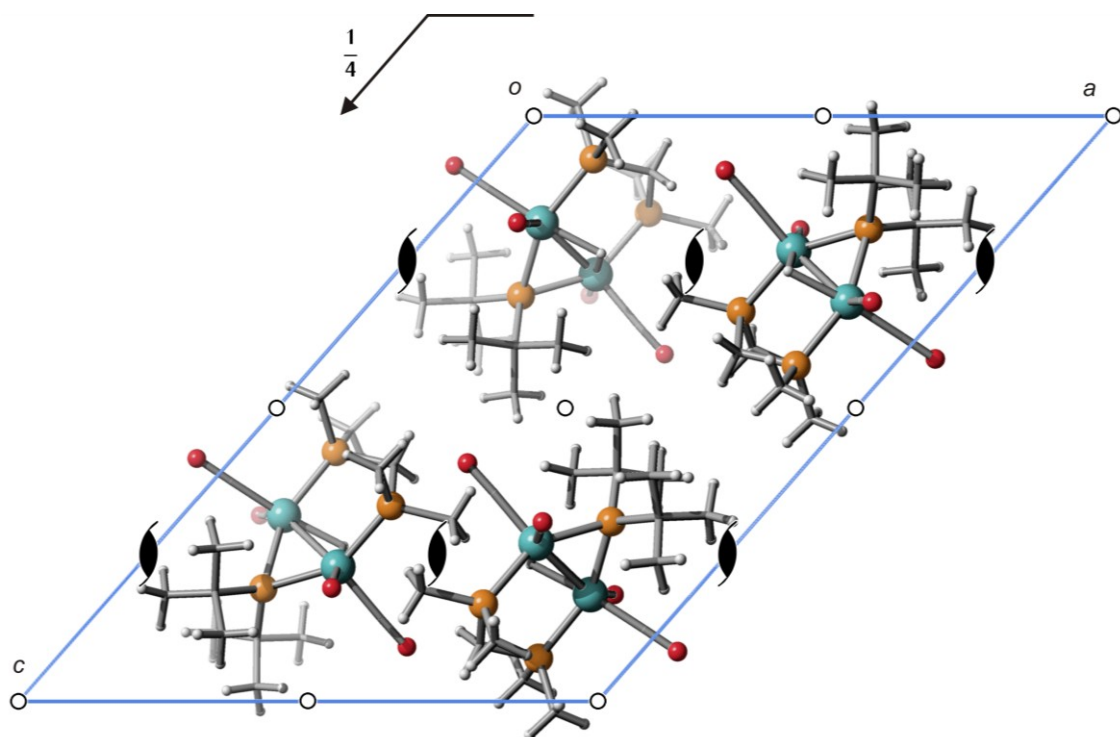


Abbildung 96: Die Kristallstruktur von **1b** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

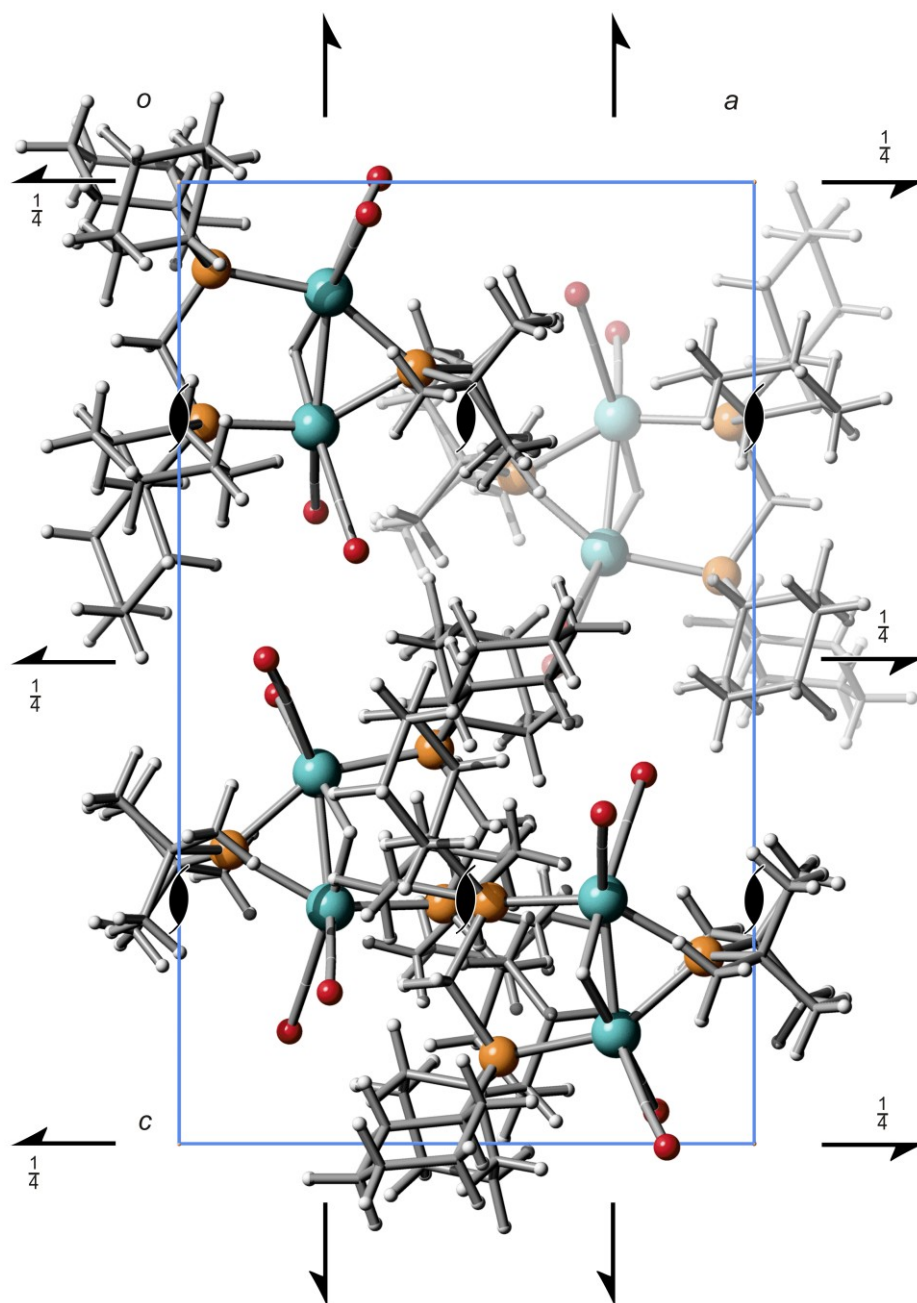


Abbildung 97: Die Kristallstruktur von **1c** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

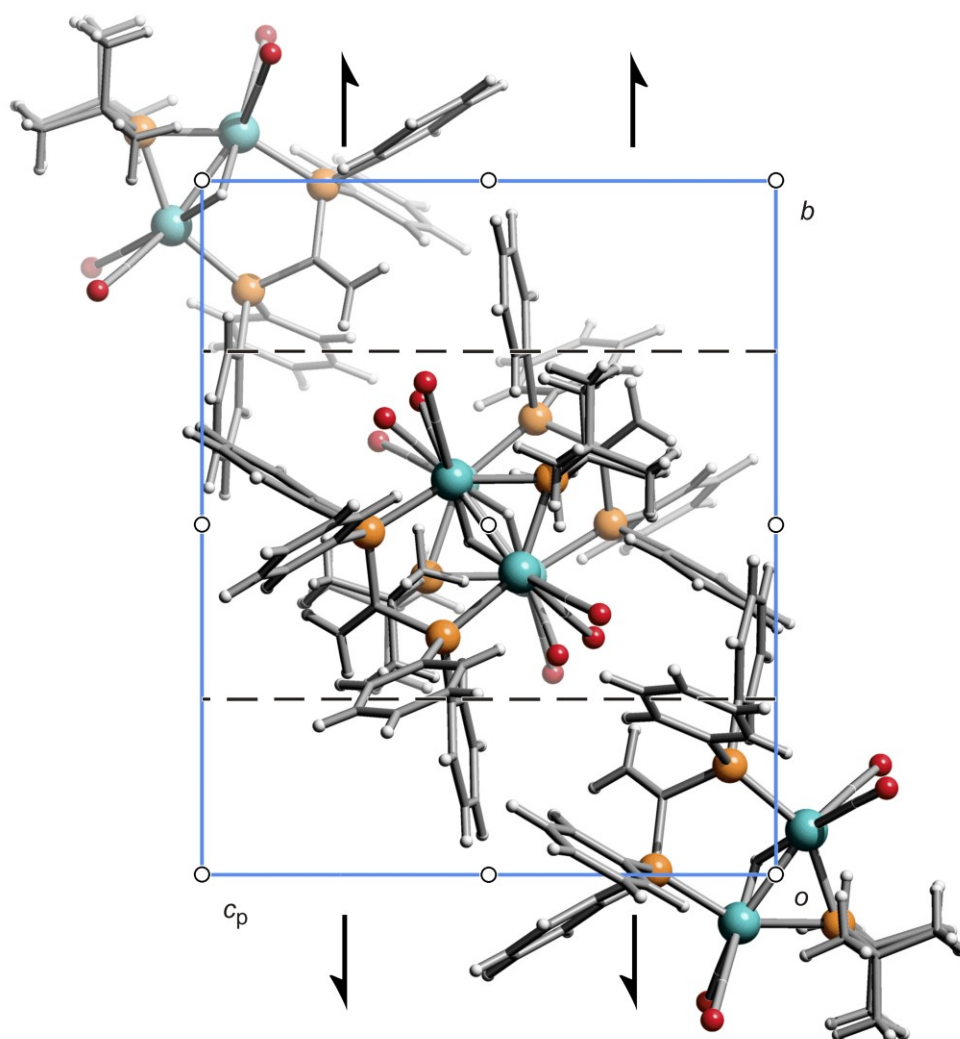


Abbildung 98: Die Kristallstruktur von **1d** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

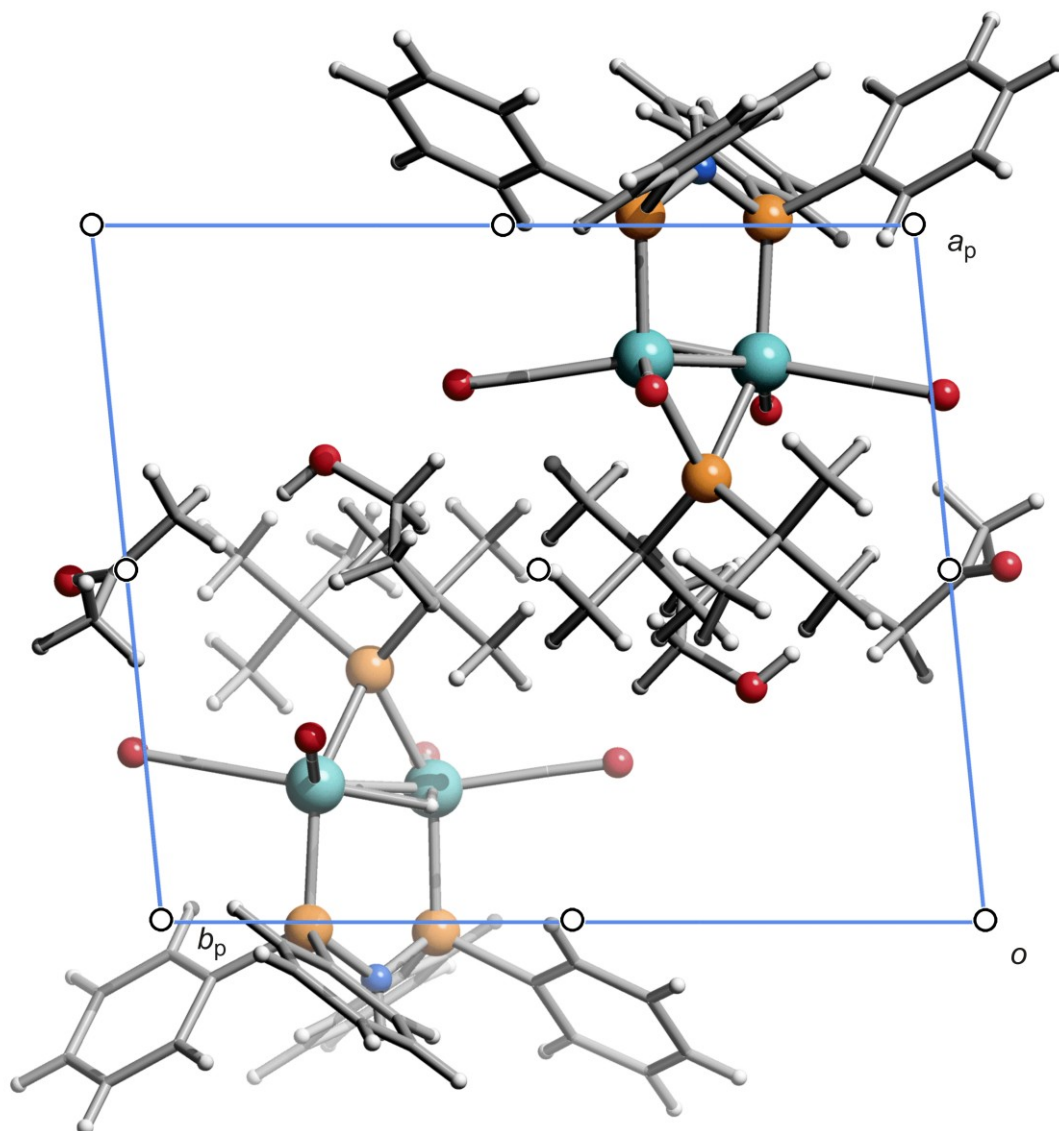


Abbildung 99: Die Kristallstruktur von **1e** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

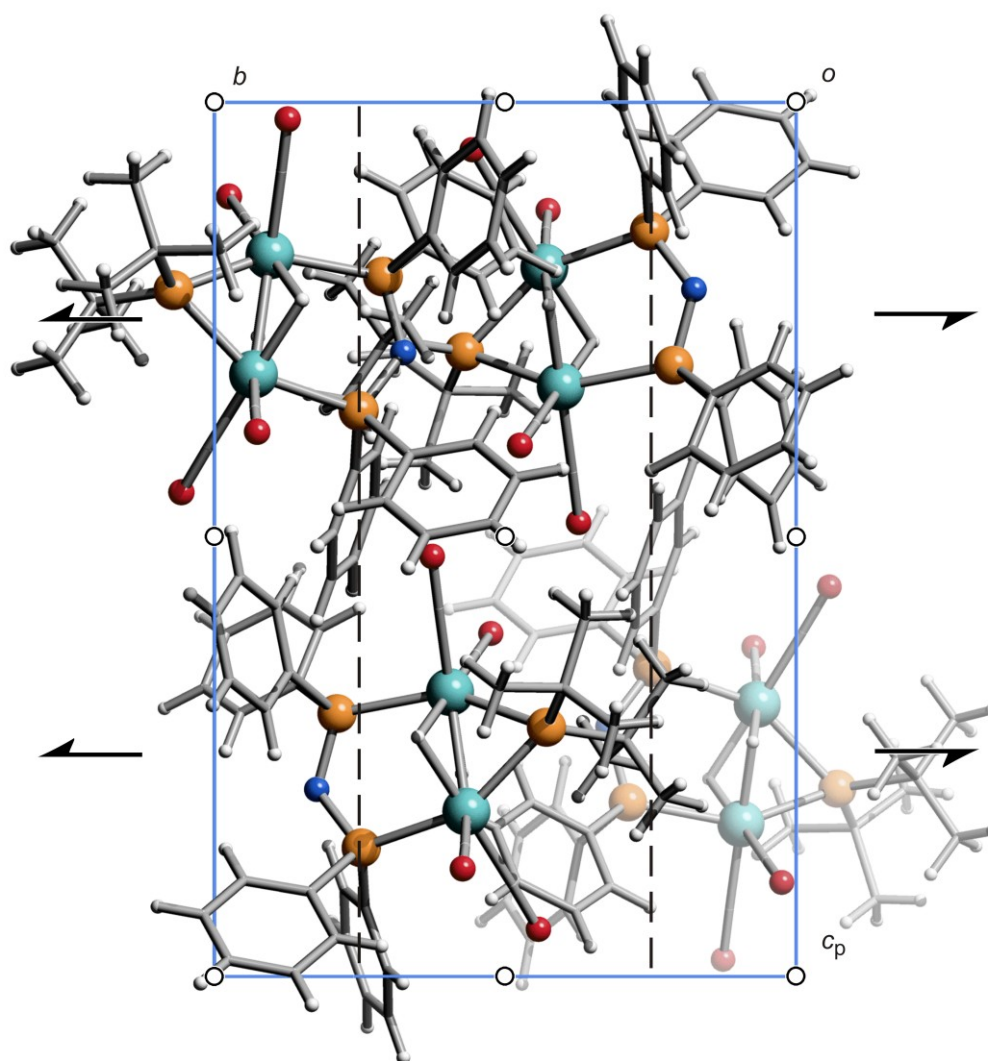


Abbildung 100: Die Kristallstruktur von **1e'** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

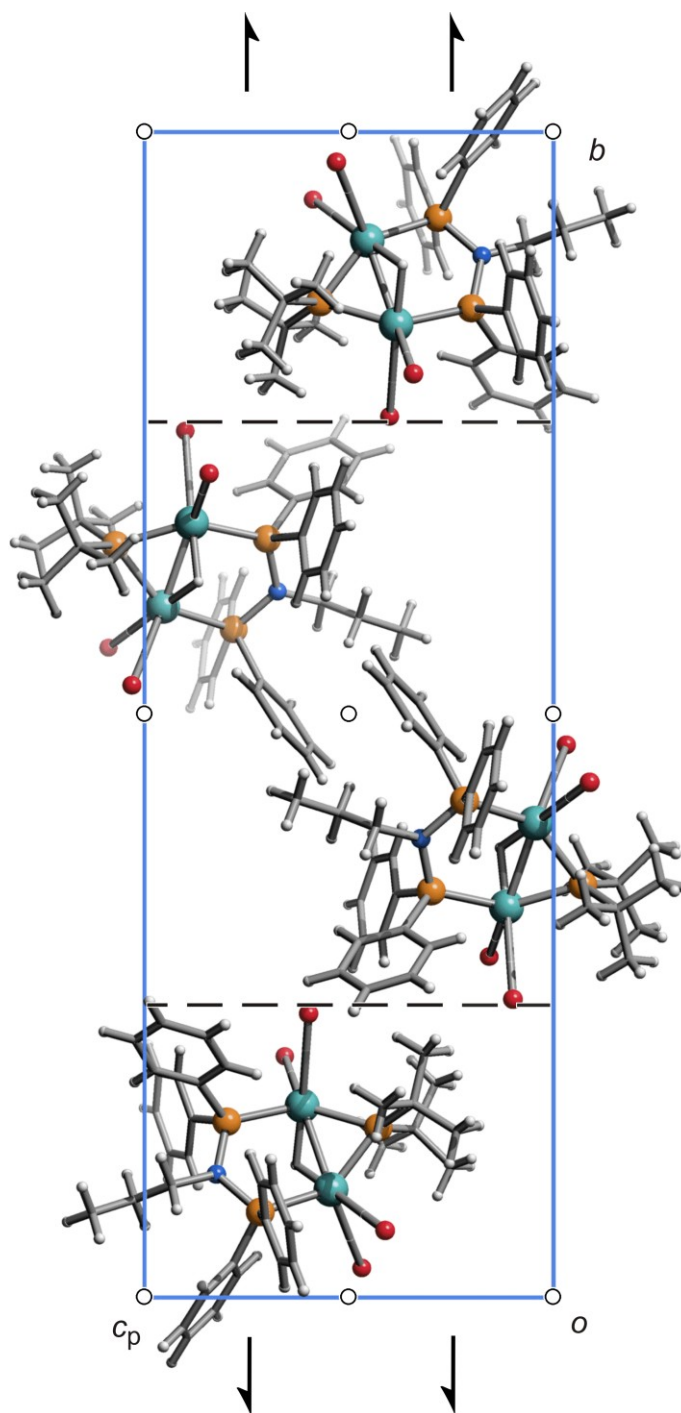


Abbildung 101: Die Kristallstruktur von **1f** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

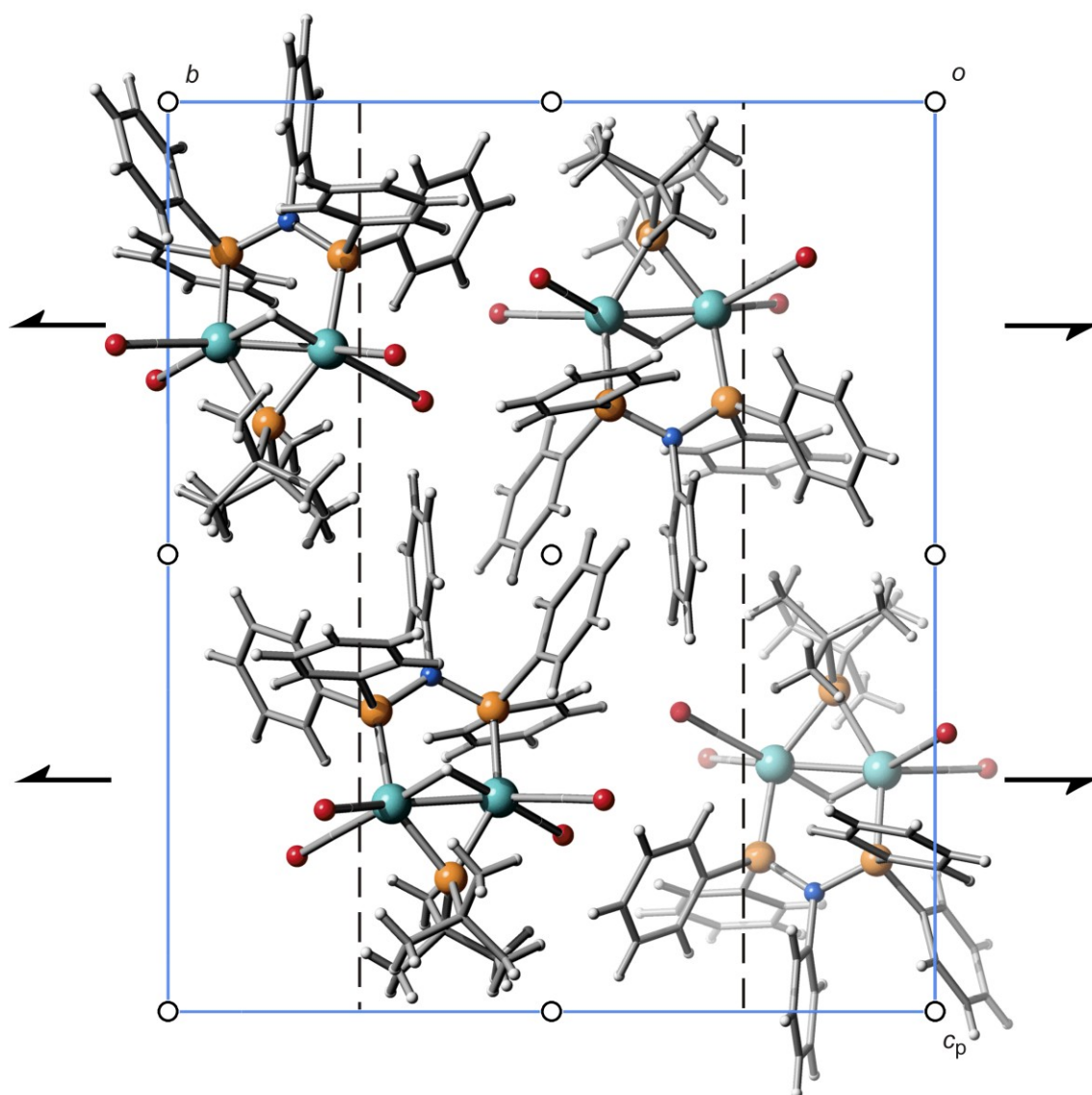


Abbildung 102: Die Kristallstruktur von **1g** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

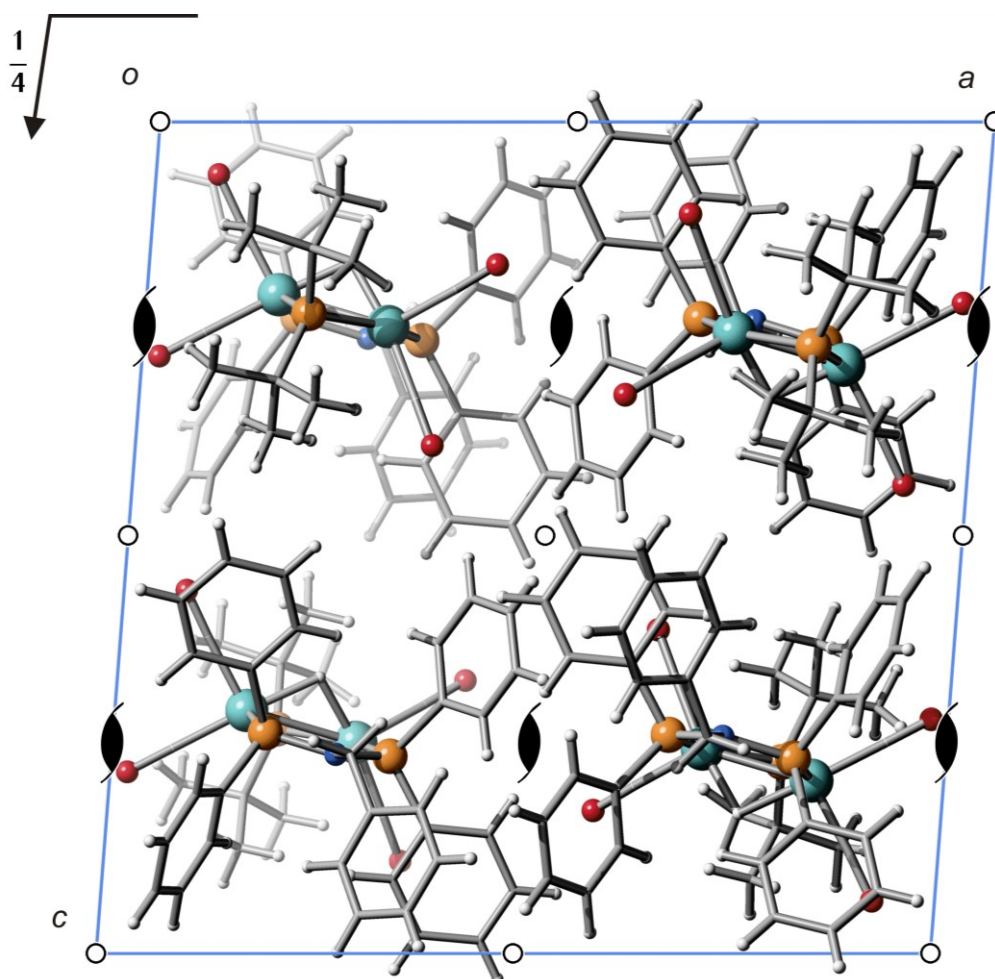


Abbildung 103: Die Kristallstruktur von **1h** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

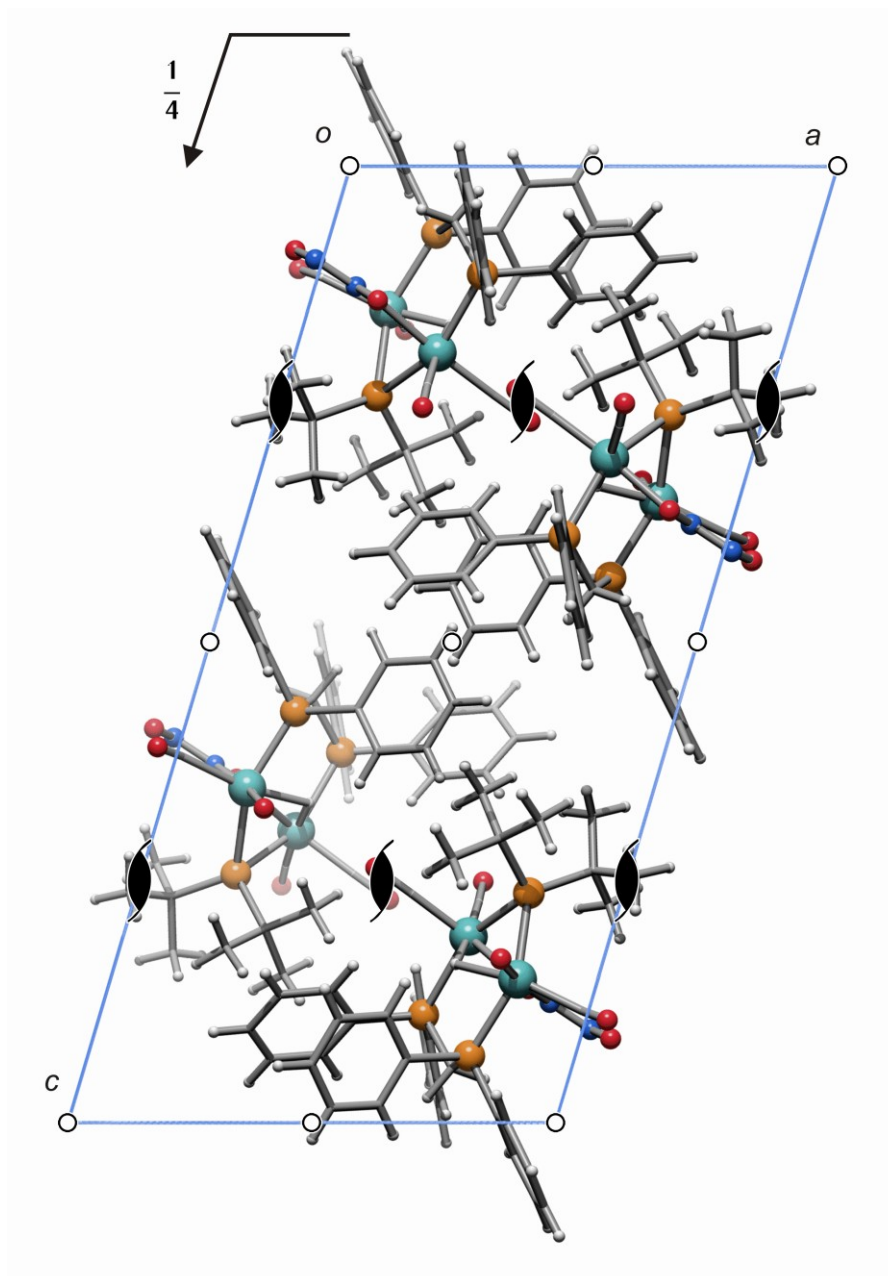


Abbildung 104: Die Kristallstruktur von **2a** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

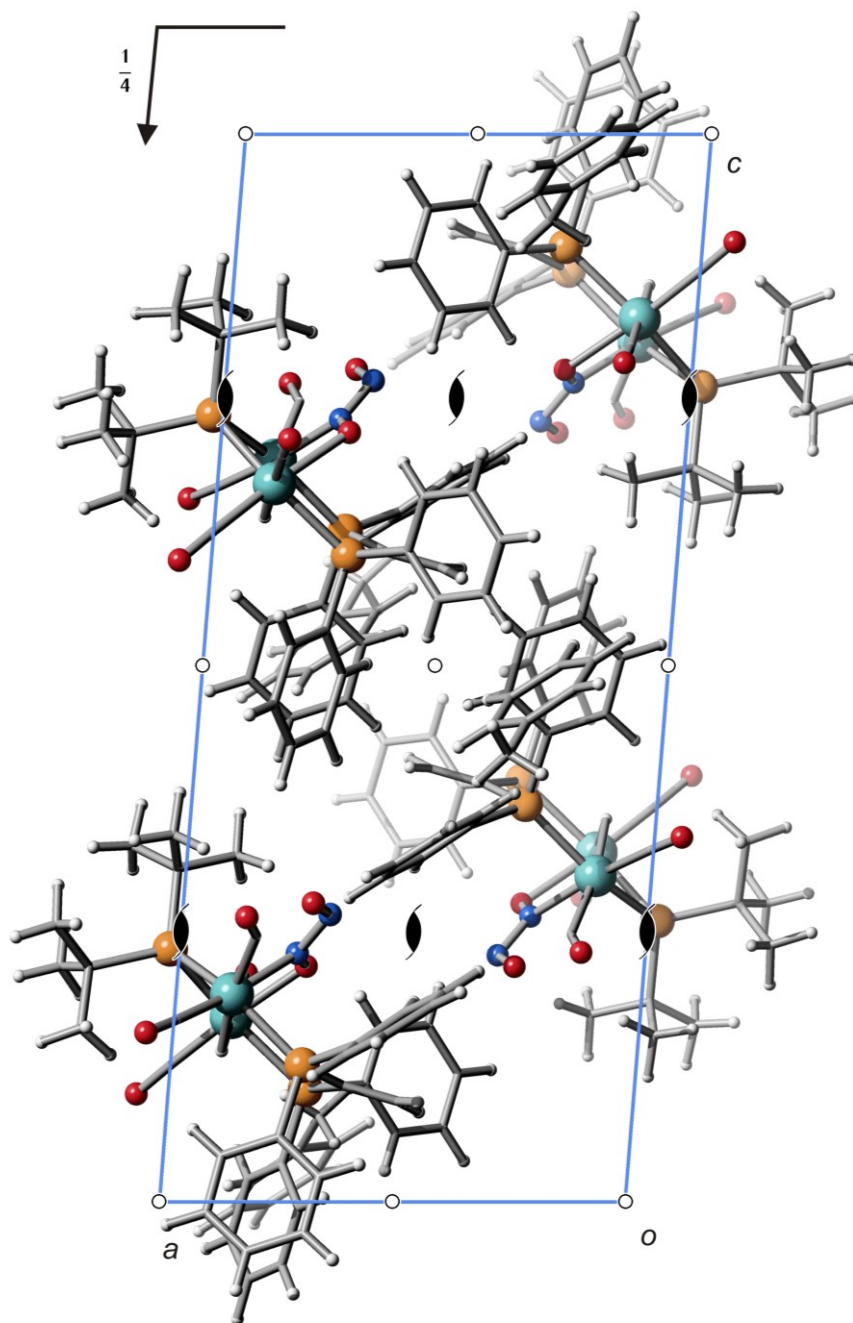


Abbildung 105: Die Kristallstruktur von **2d** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

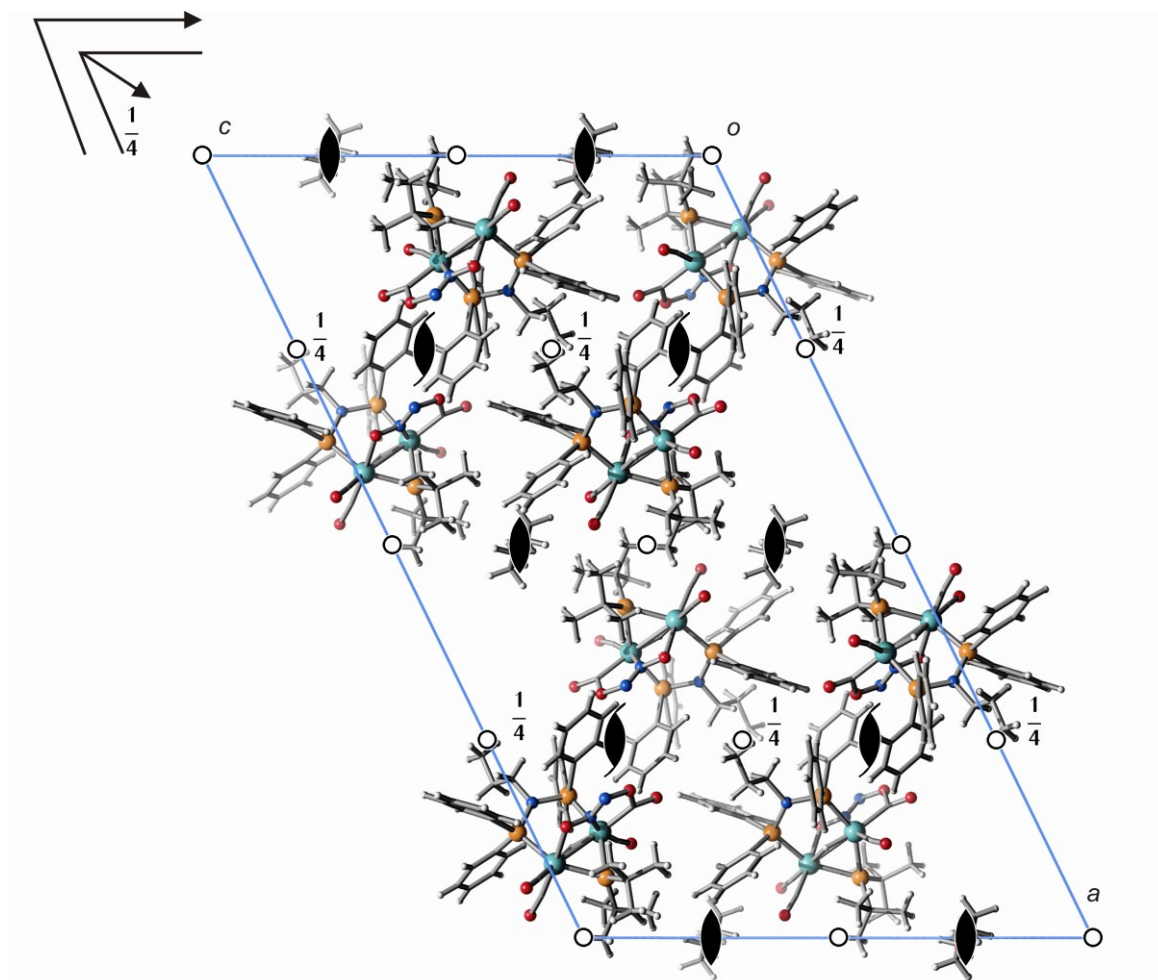


Abbildung 106: Die Kristallstruktur von **2e** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

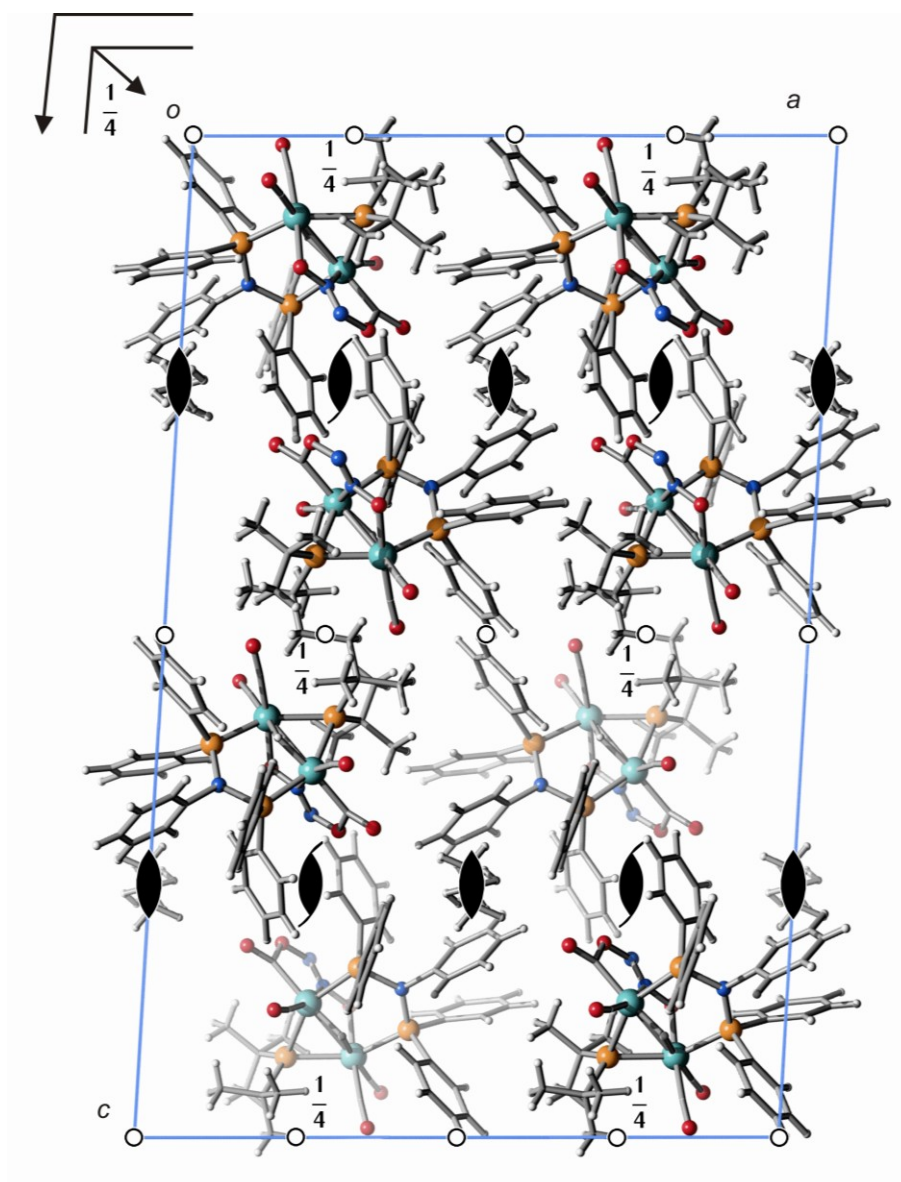


Abbildung 107: Die Kristallstruktur von **2f** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C 2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

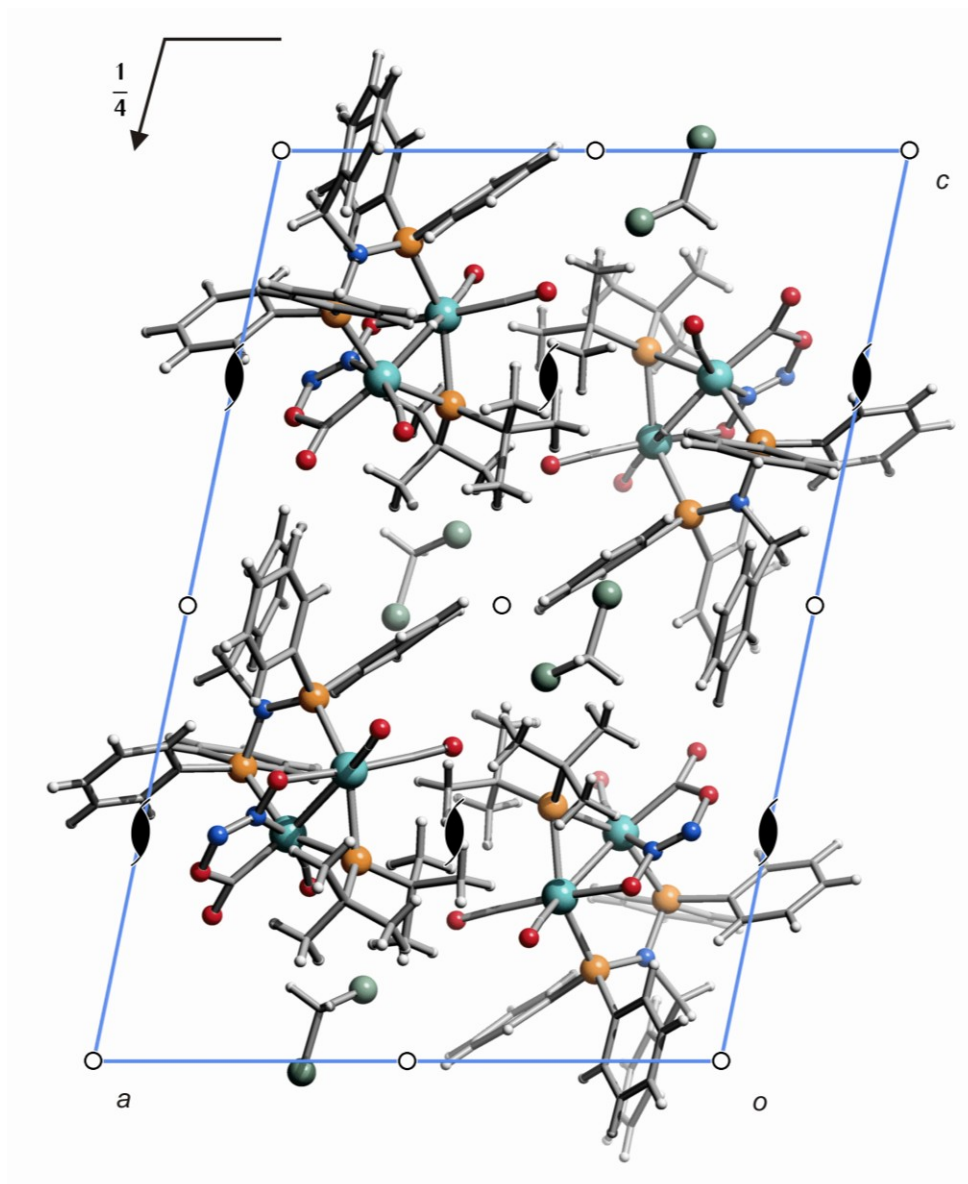


Abbildung 108: Die Kristallstruktur von **2g** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Wasserstoff (hellgrau).

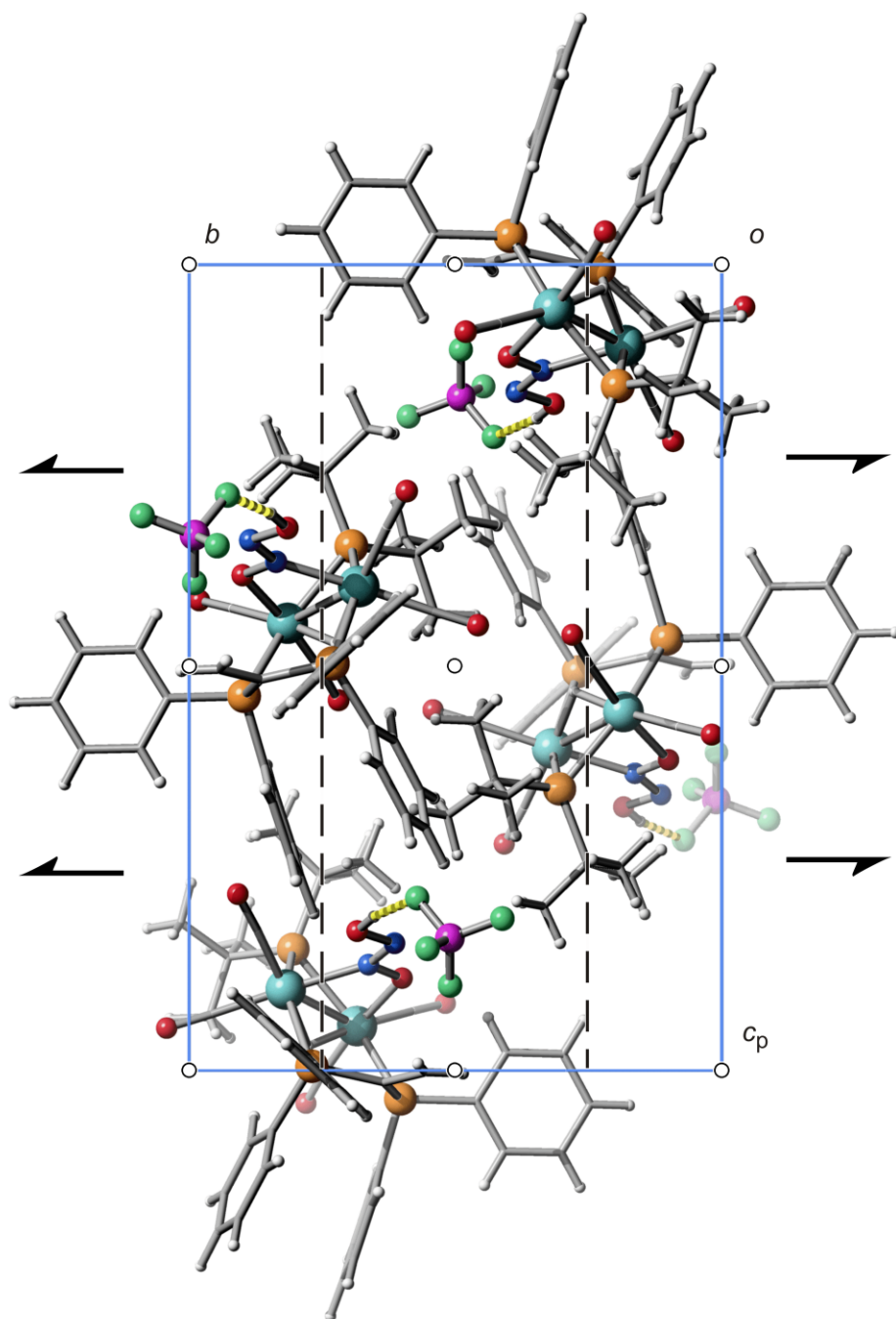


Abbildung 109: Die Kristallstruktur von **3b** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

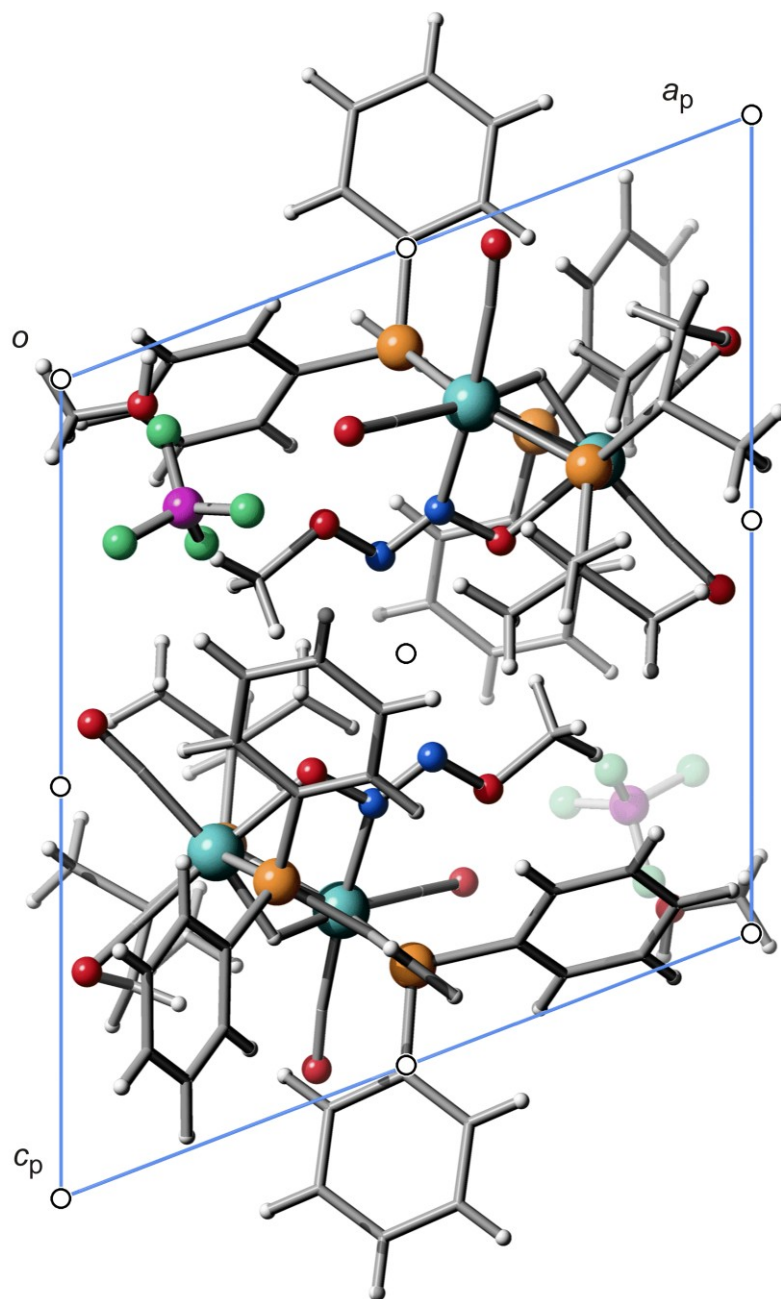


Abbildung 110: Die Kristallstruktur von **4b** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

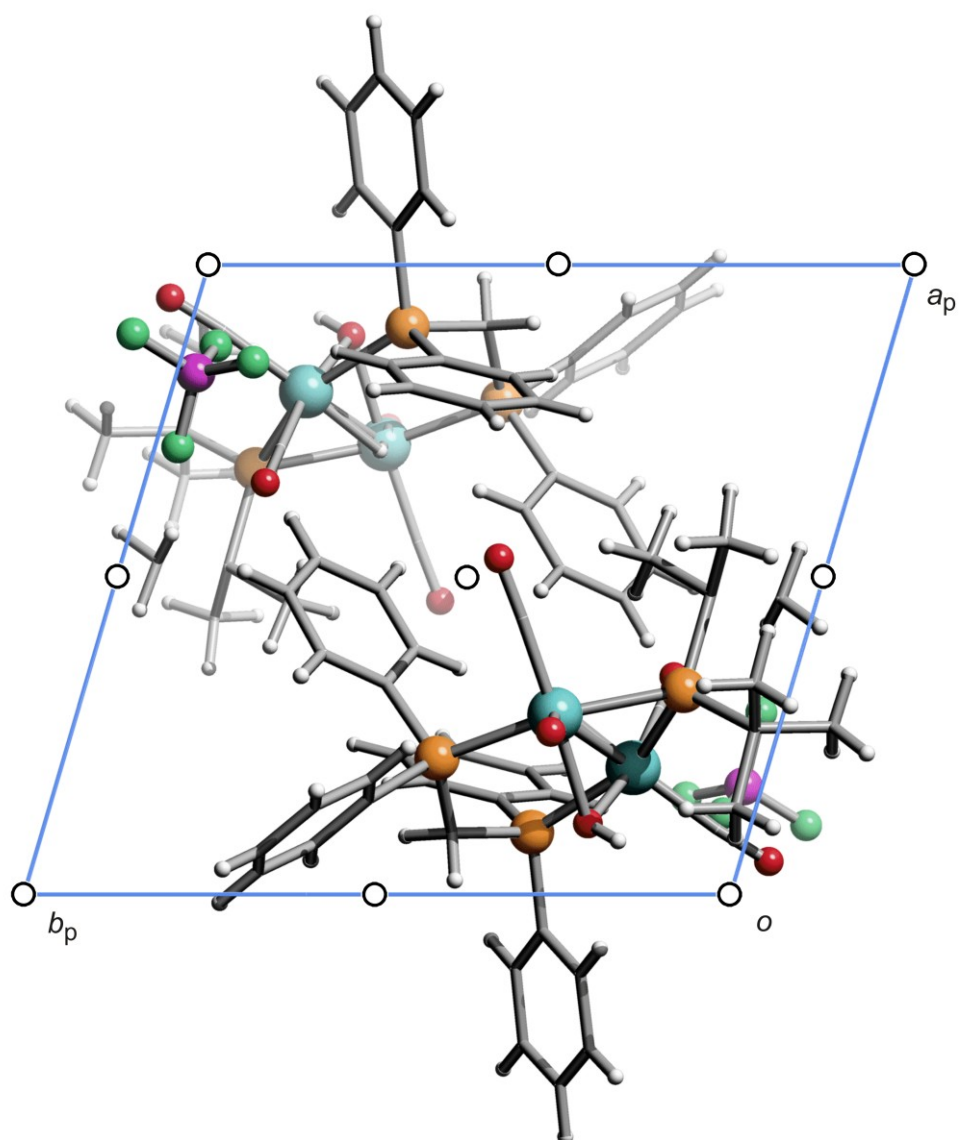


Abbildung 111: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

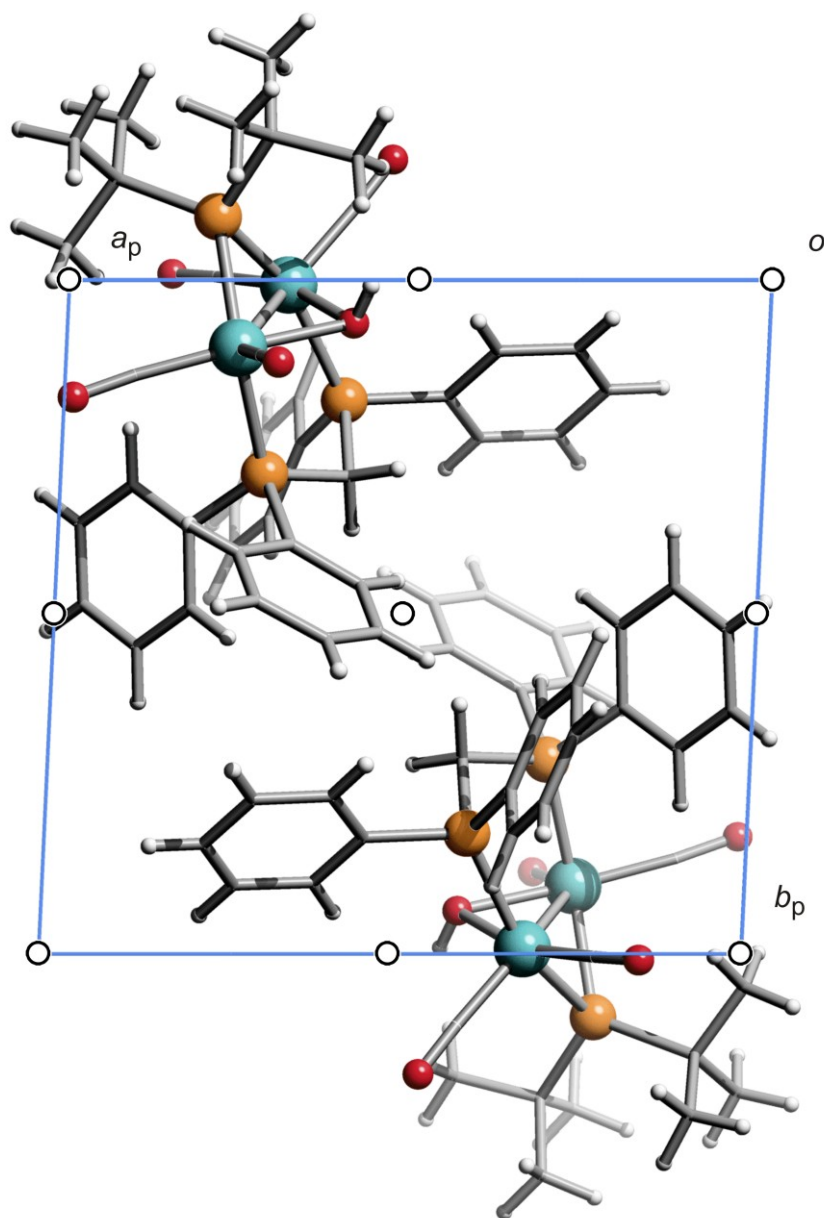


Abbildung 112: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

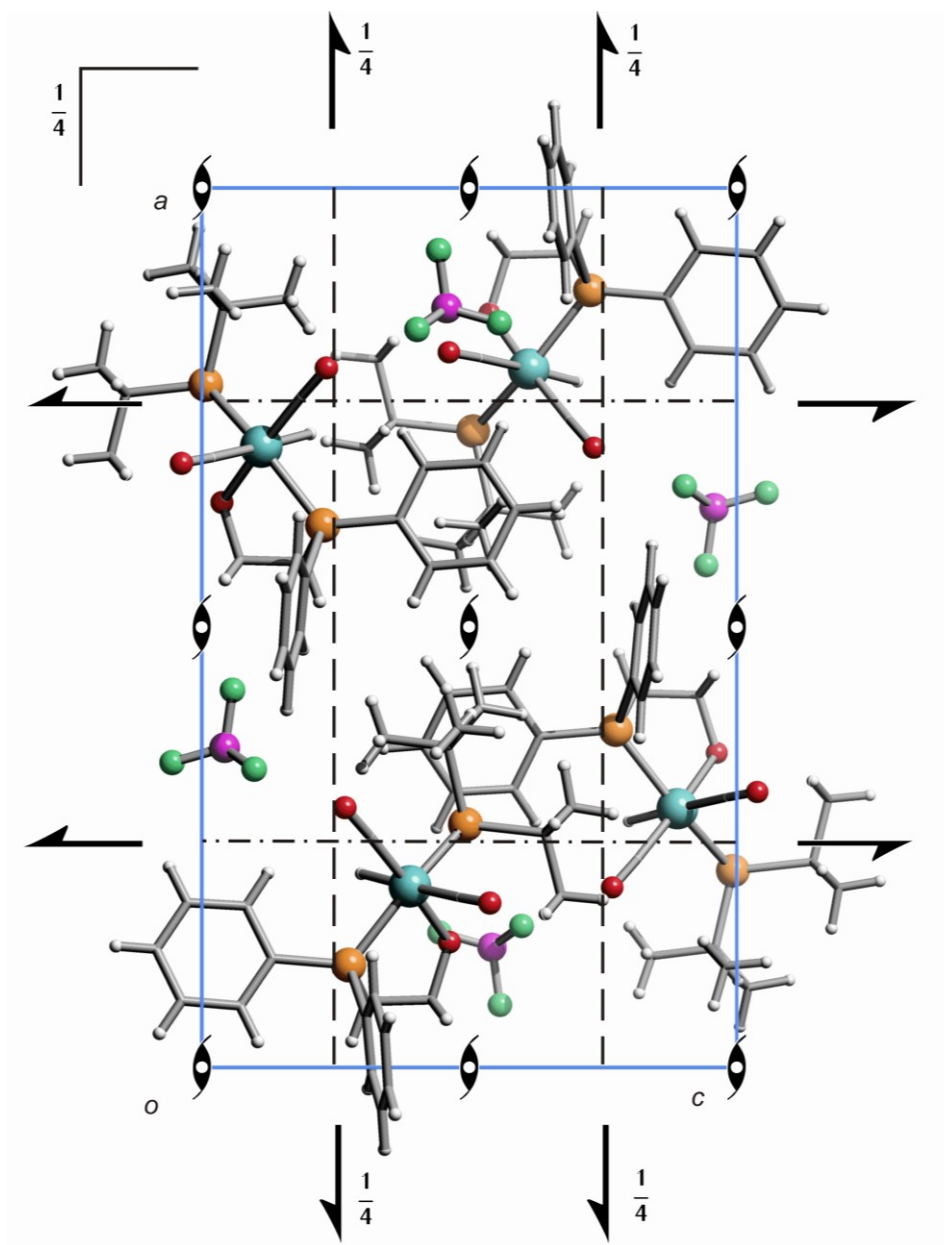


Abbildung 113: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pnma$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

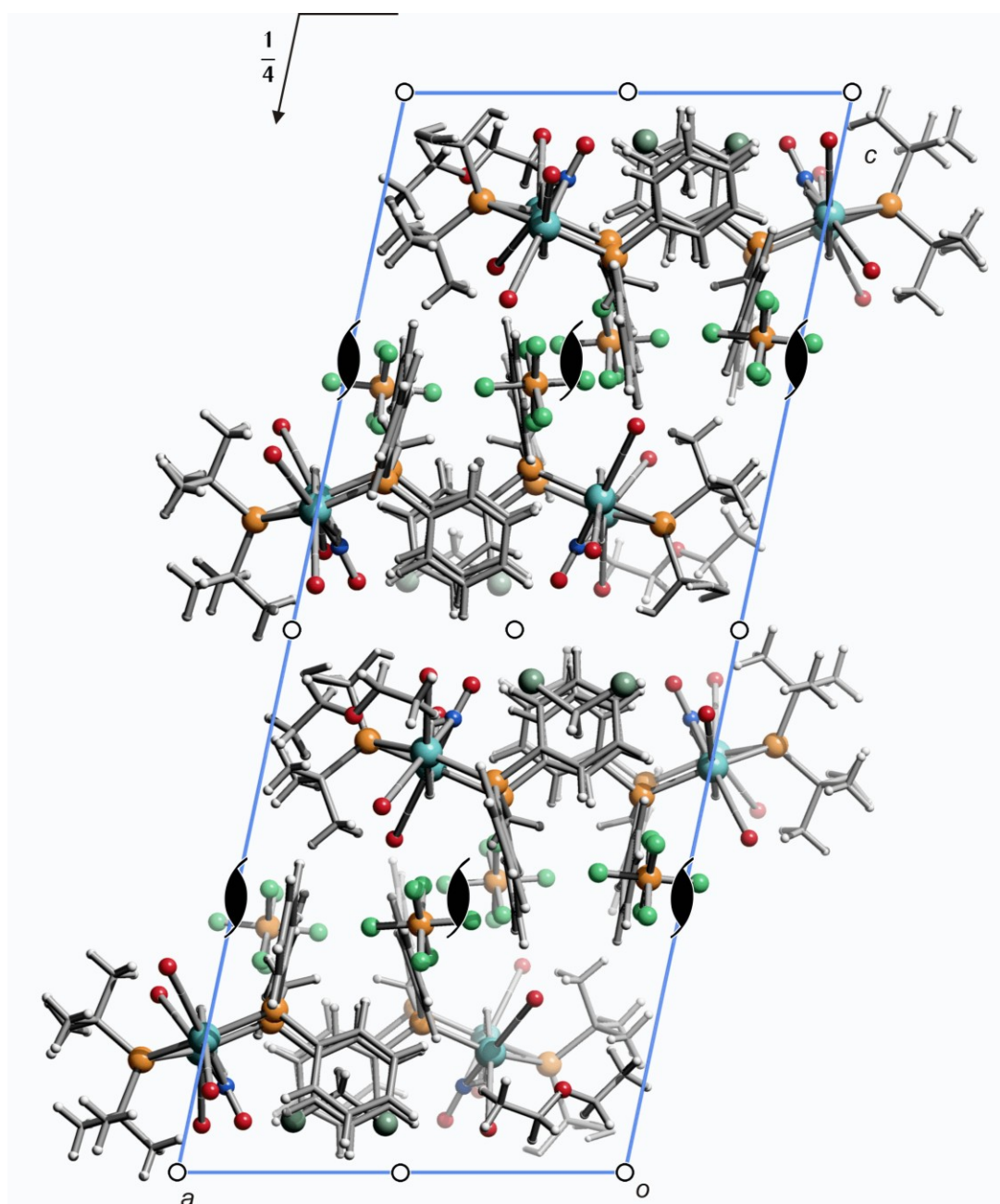


Abbildung 114: Die Kristallstruktur von **8a** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

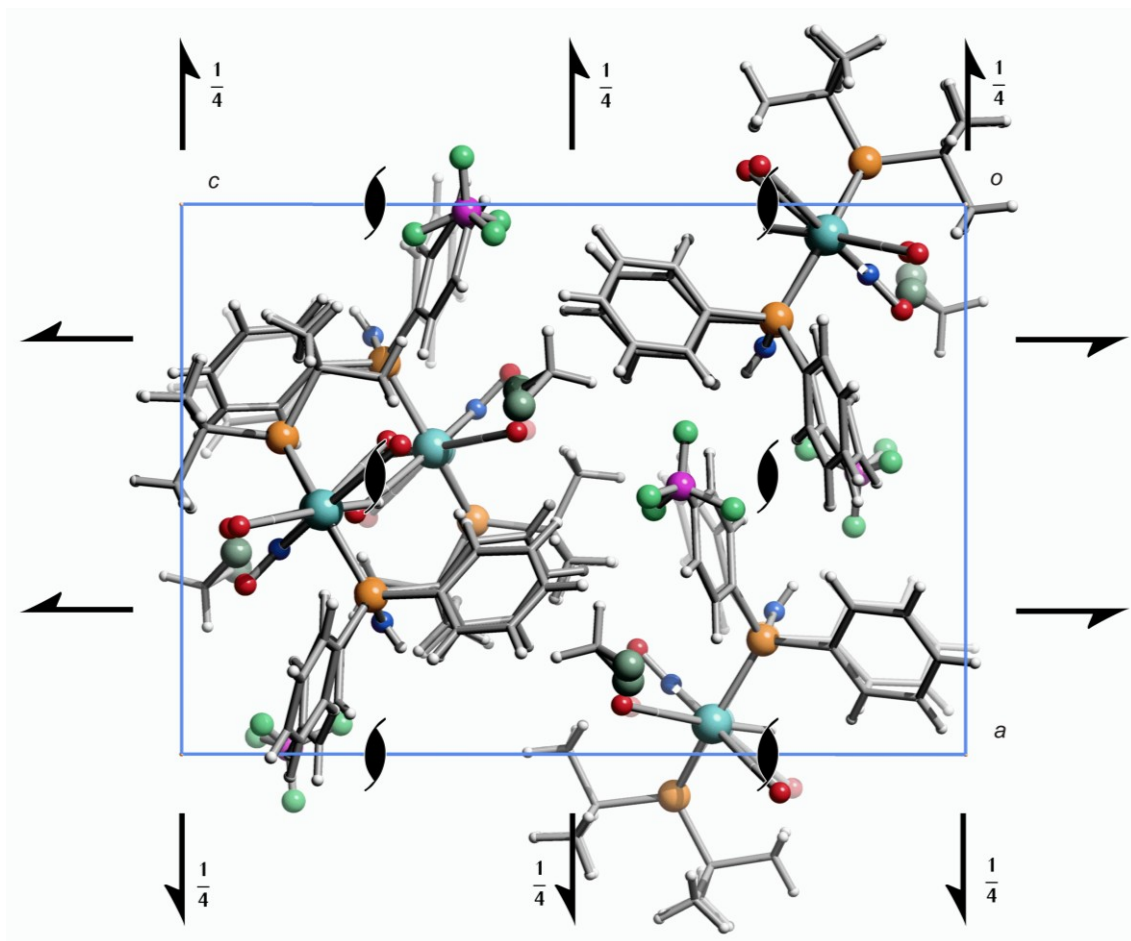


Abbildung 115: Die Kristallstruktur von **8b** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

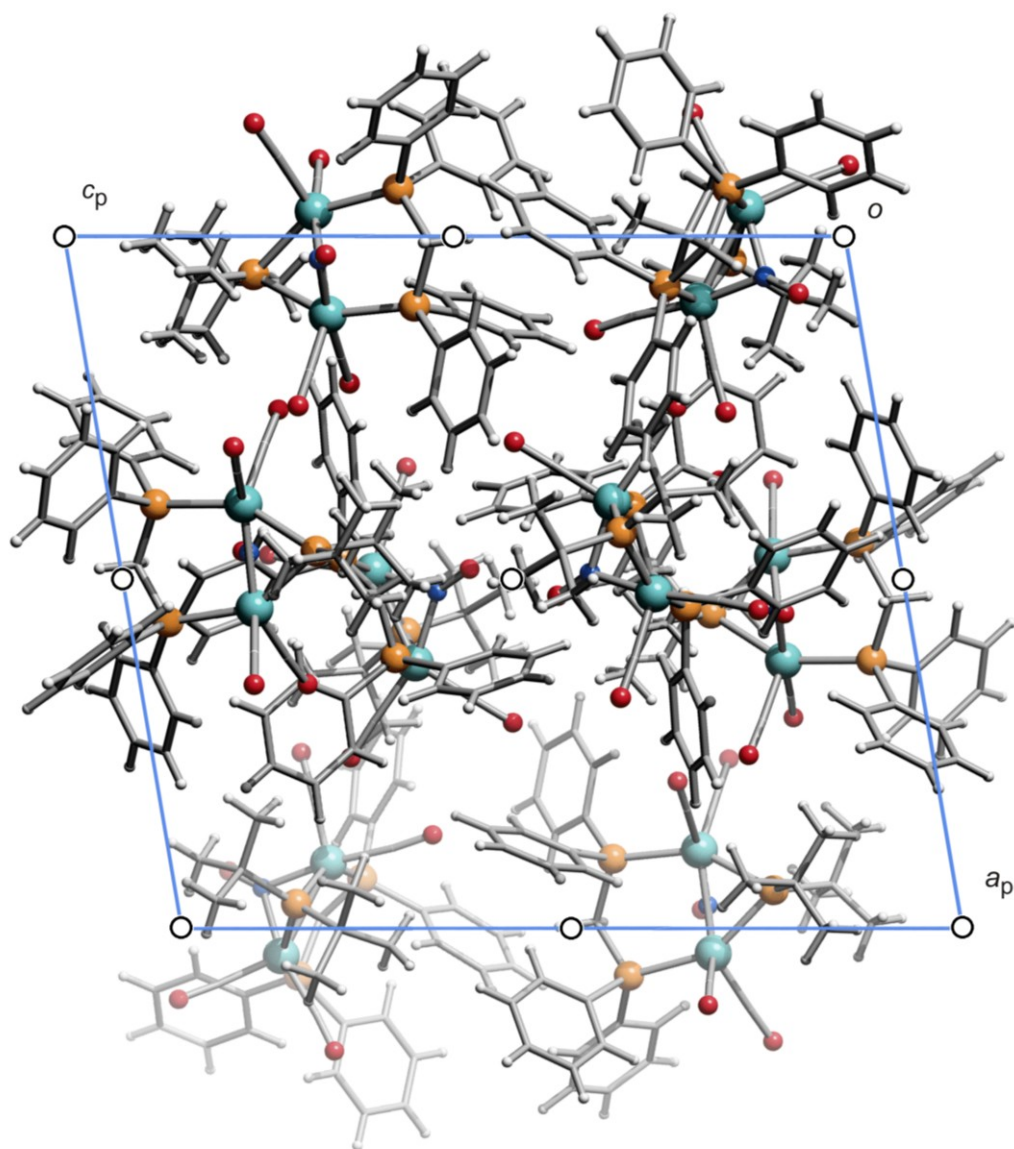


Abbildung 116: Die Kristallstruktur von **9a** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

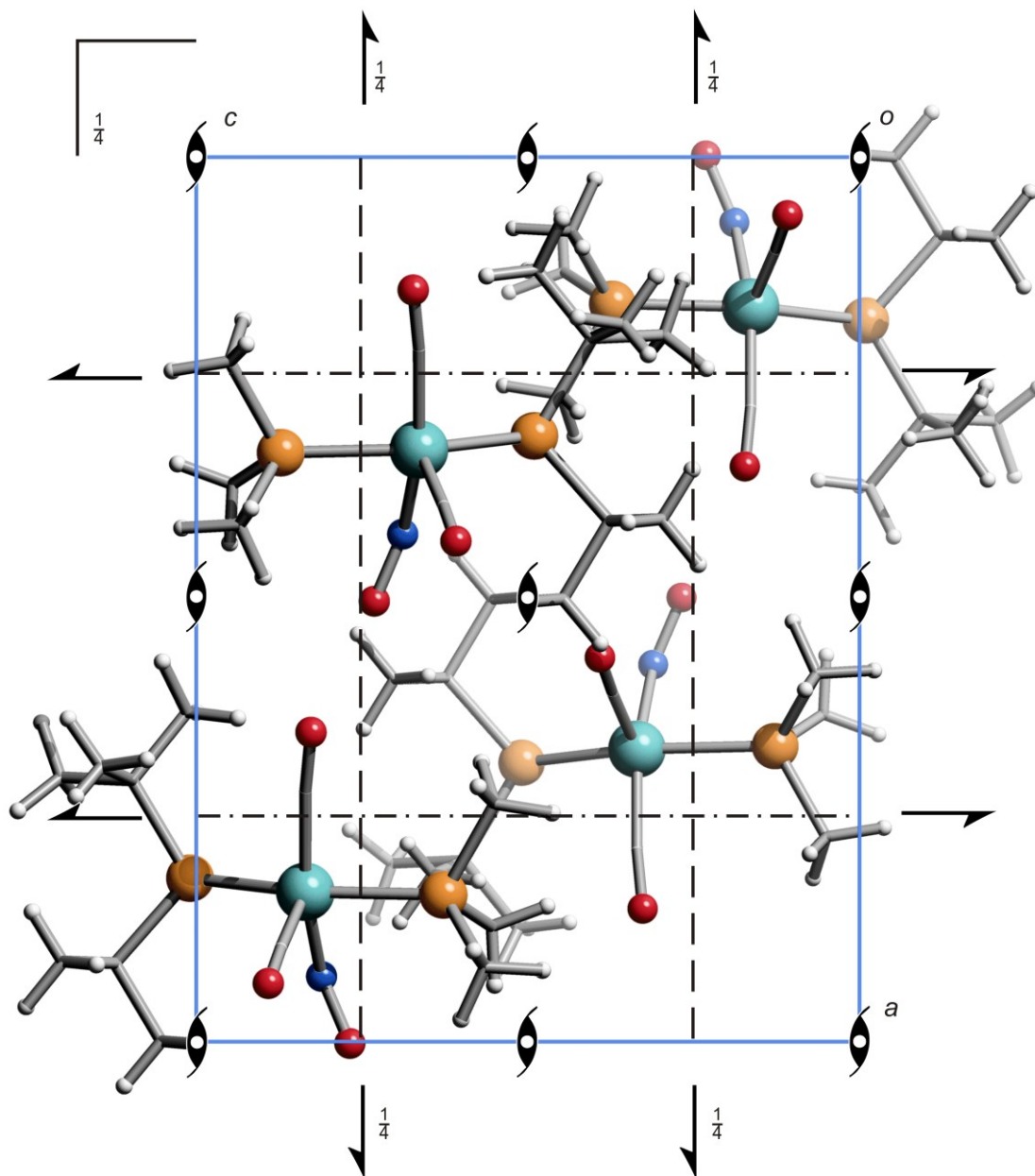


Abbildung 117: Die Kristallstruktur von **9b** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pnma$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

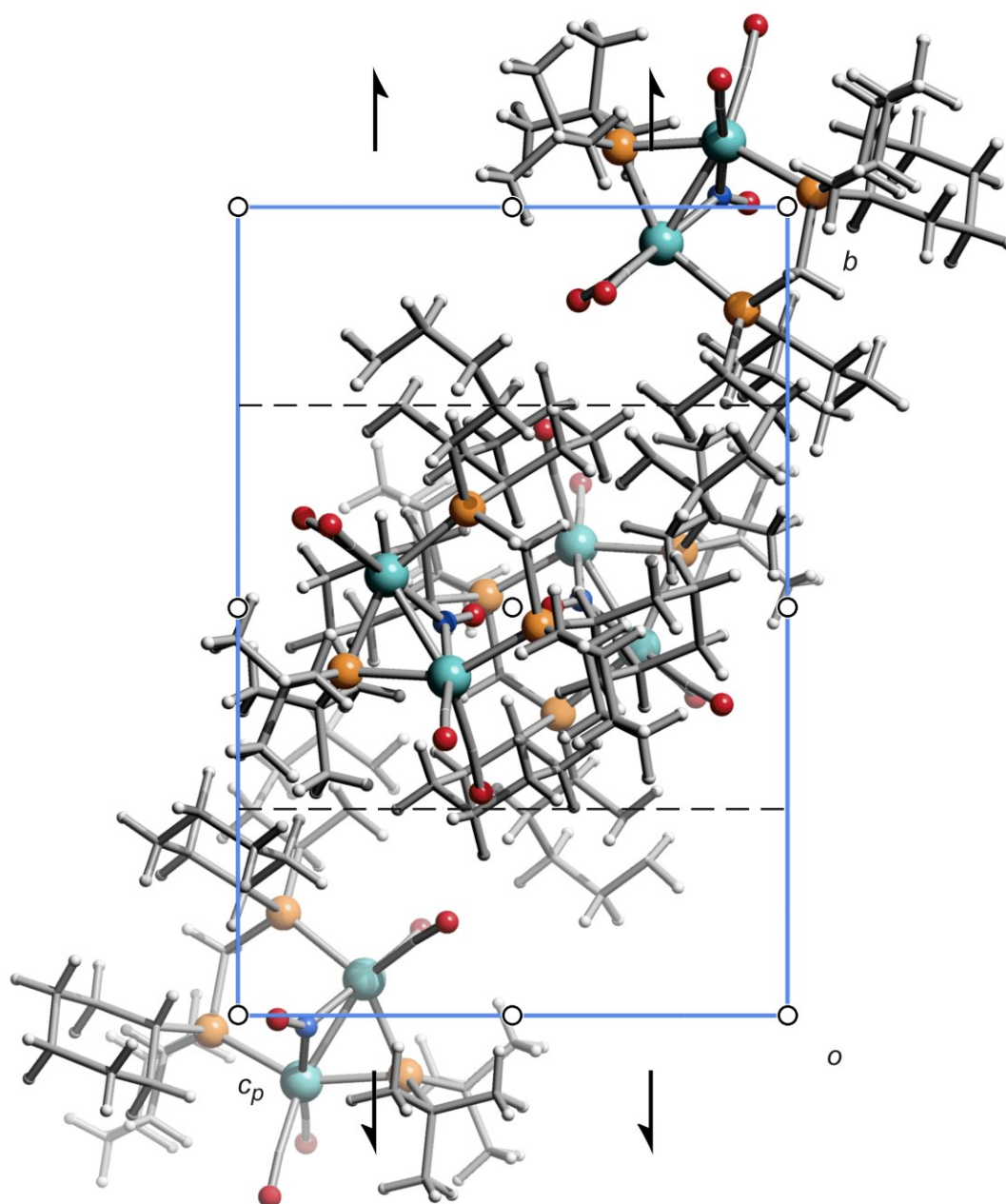


Abbildung 118: Die Kristallstruktur von **9c** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

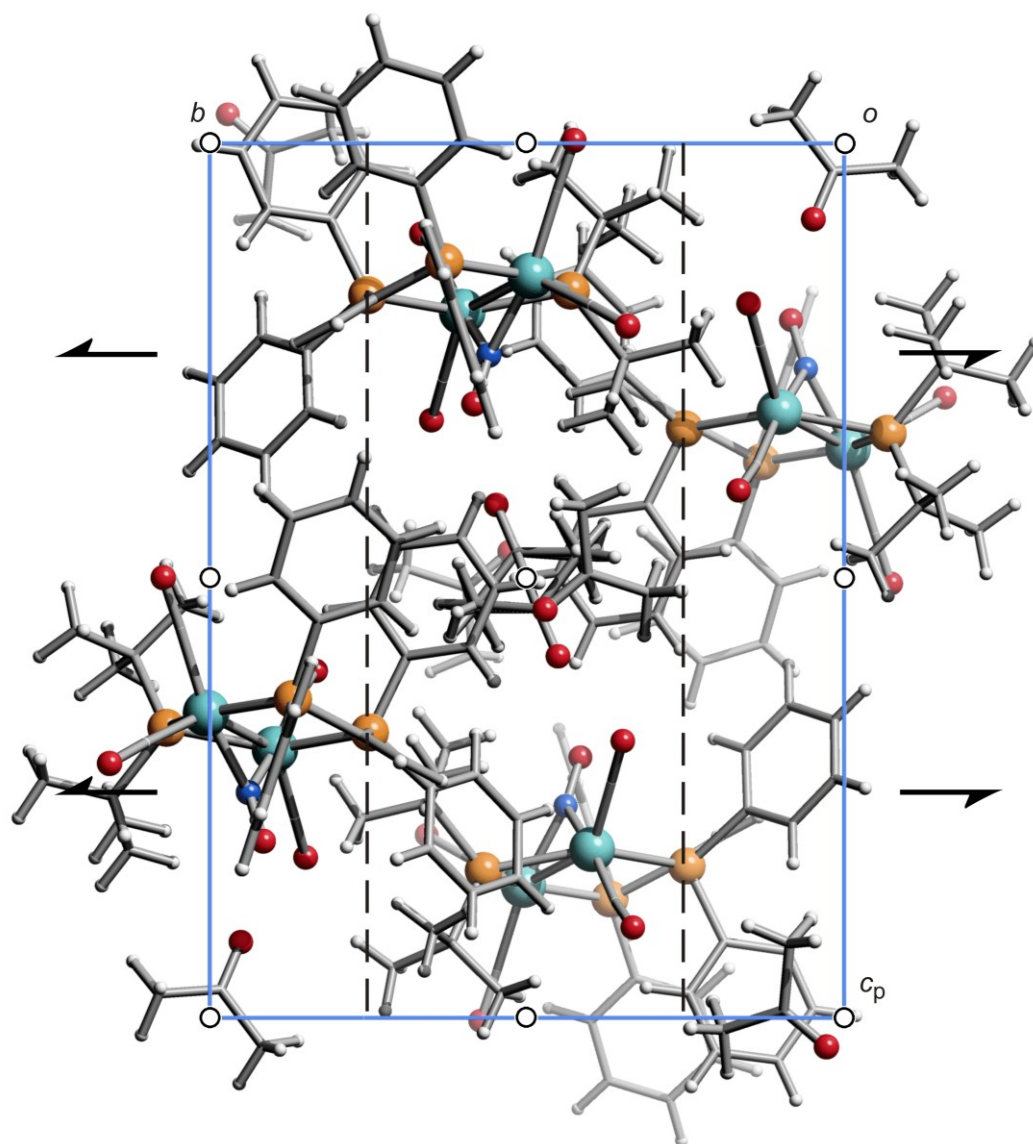


Abbildung 119: Die Kristallstruktur von **9d** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

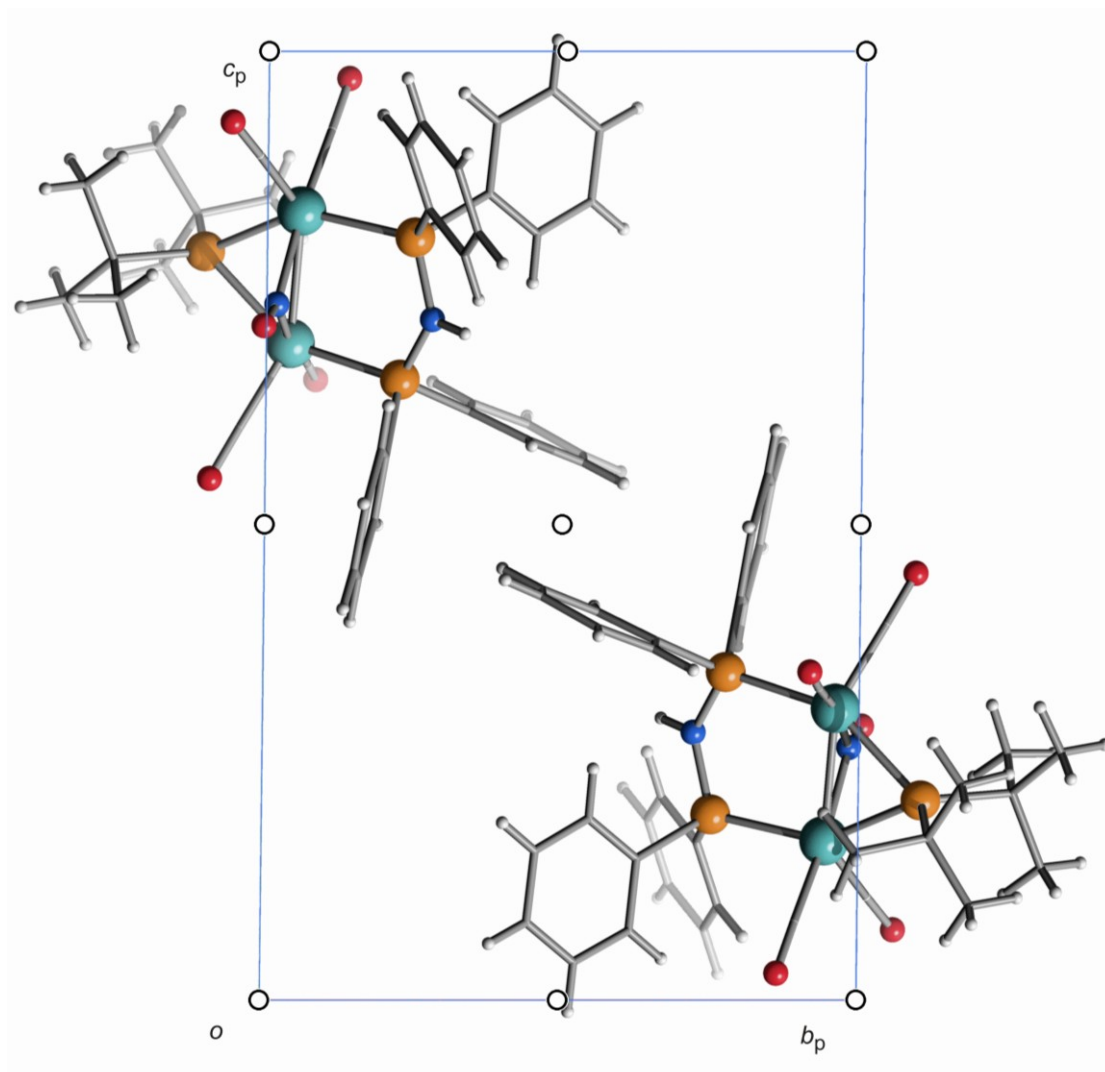


Abbildung 120: Die Kristallstruktur von **9e** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

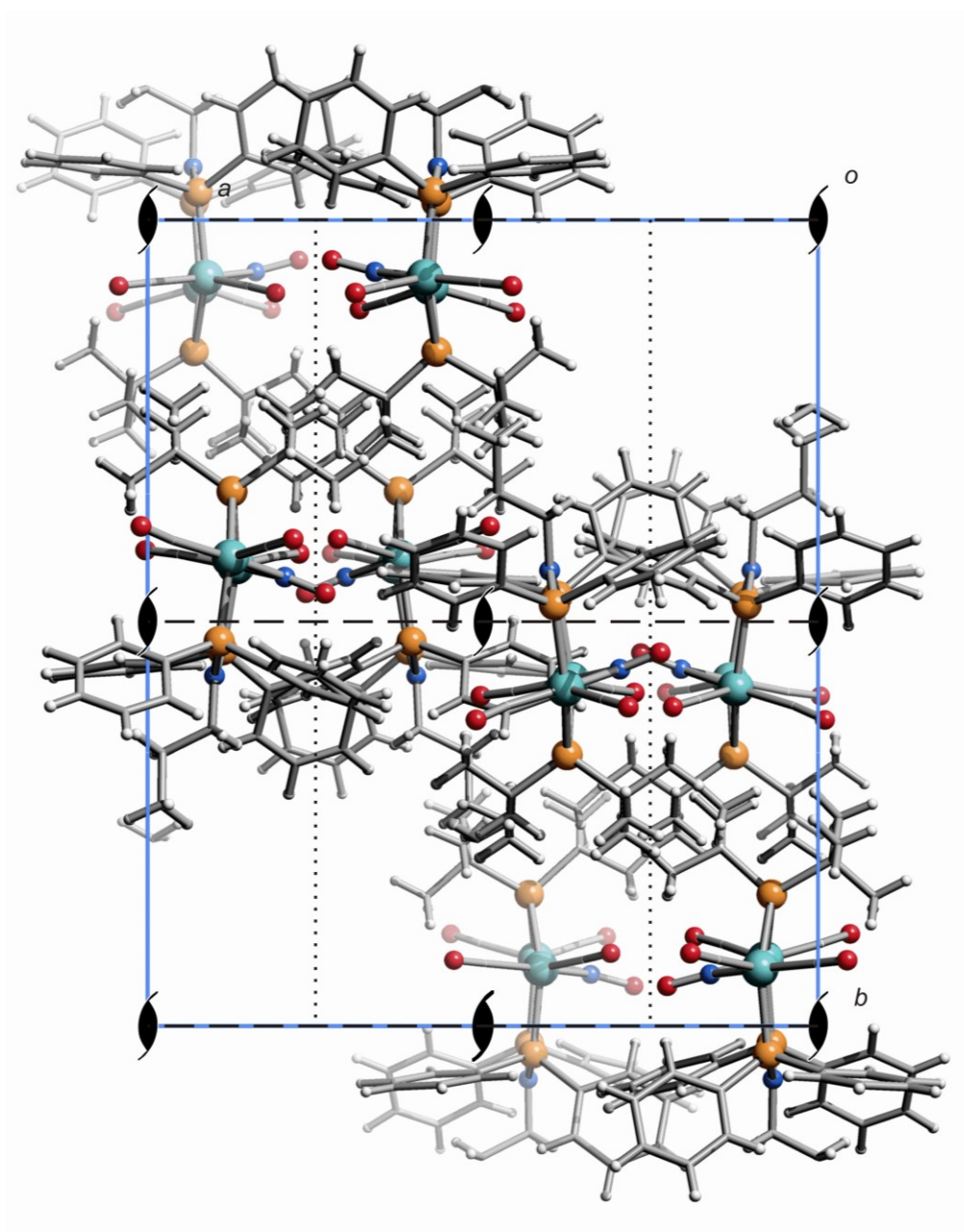


Abbildung 121: Die Kristallstruktur von **9f** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pca2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

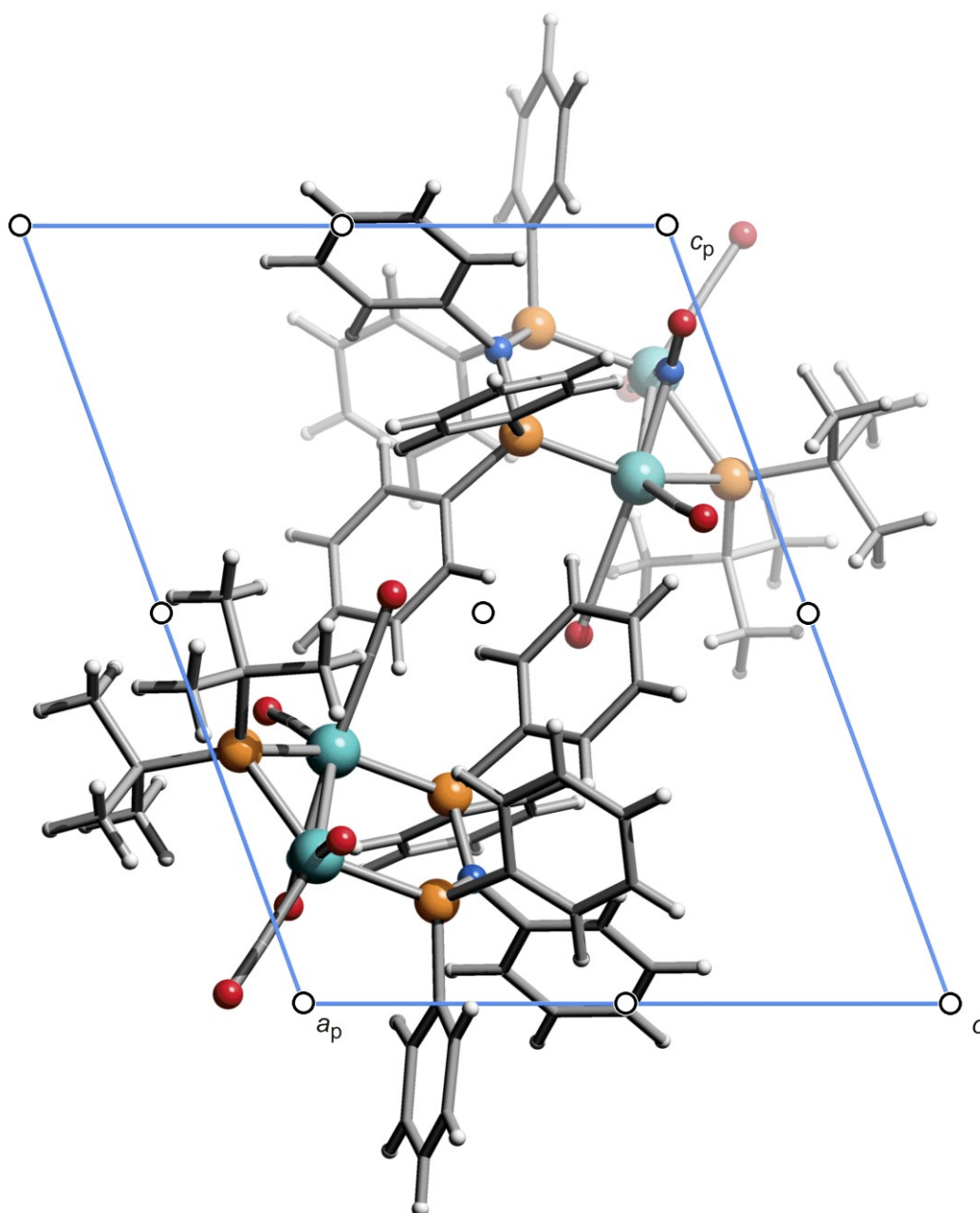


Abbildung 122: Die Kristallstruktur von **9g** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

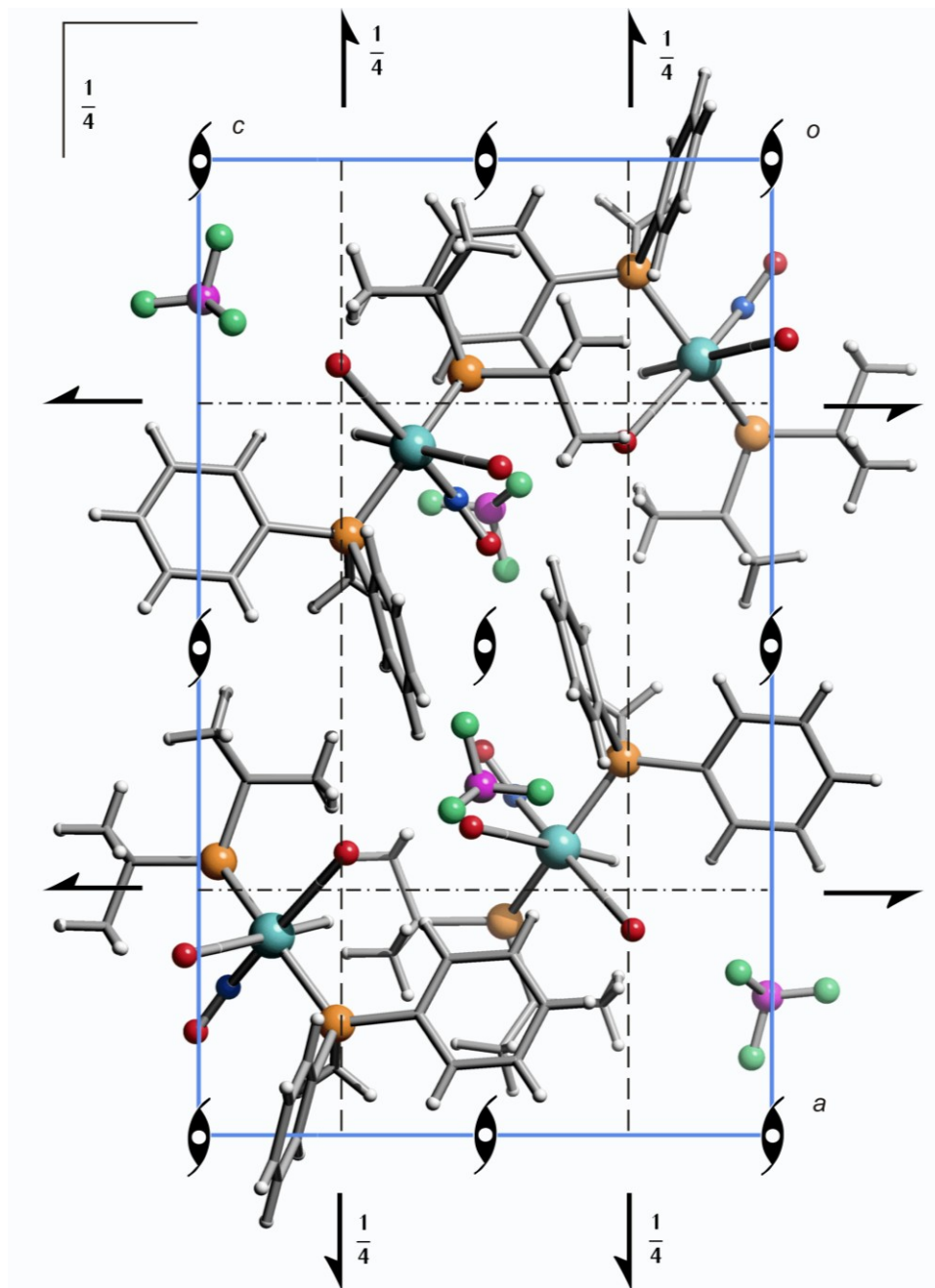


Abbildung 123: Die Kristallstruktur von **10a** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pnma$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

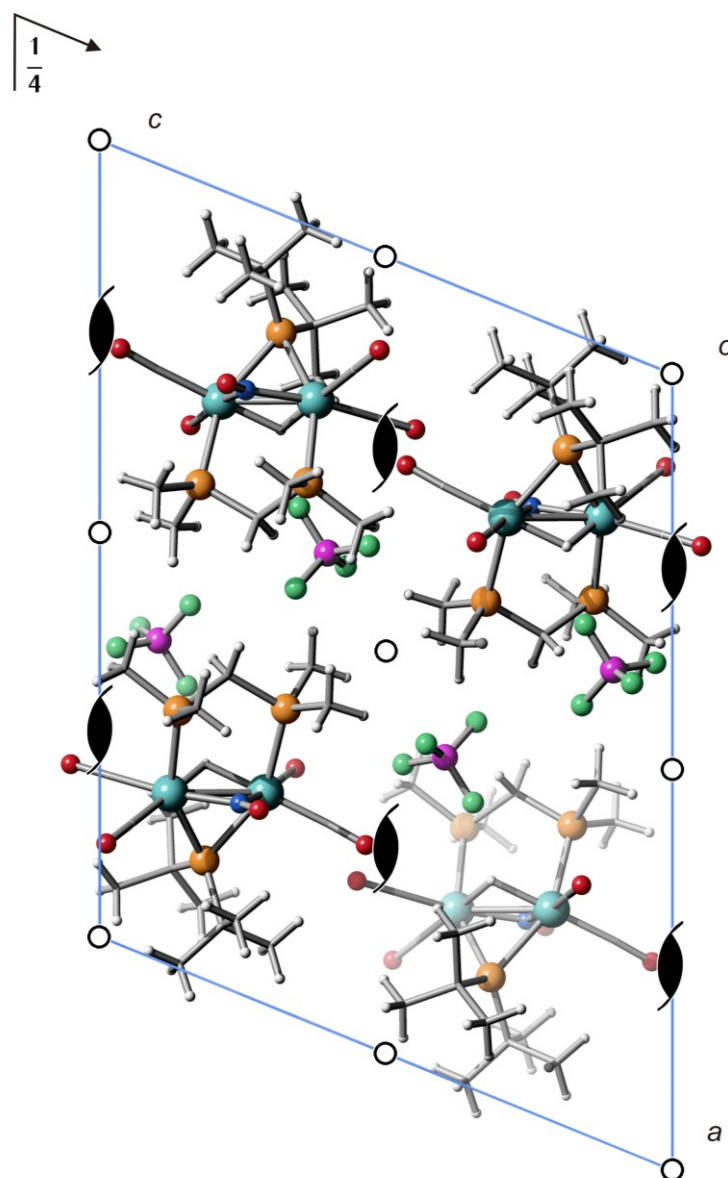


Abbildung 124: Die Kristallstruktur von **10b** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

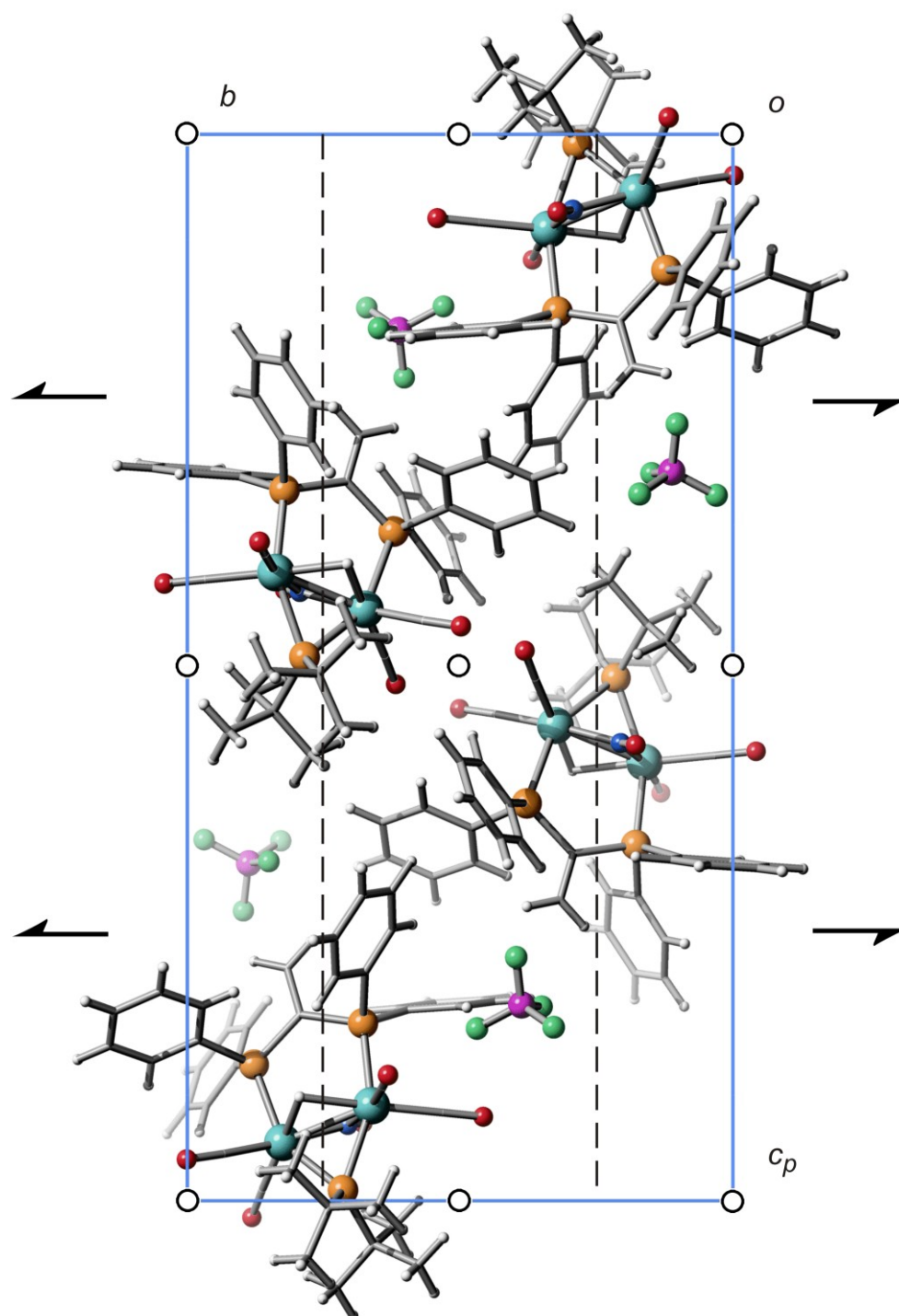


Abbildung 125: Die Kristallstruktur von **10c** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

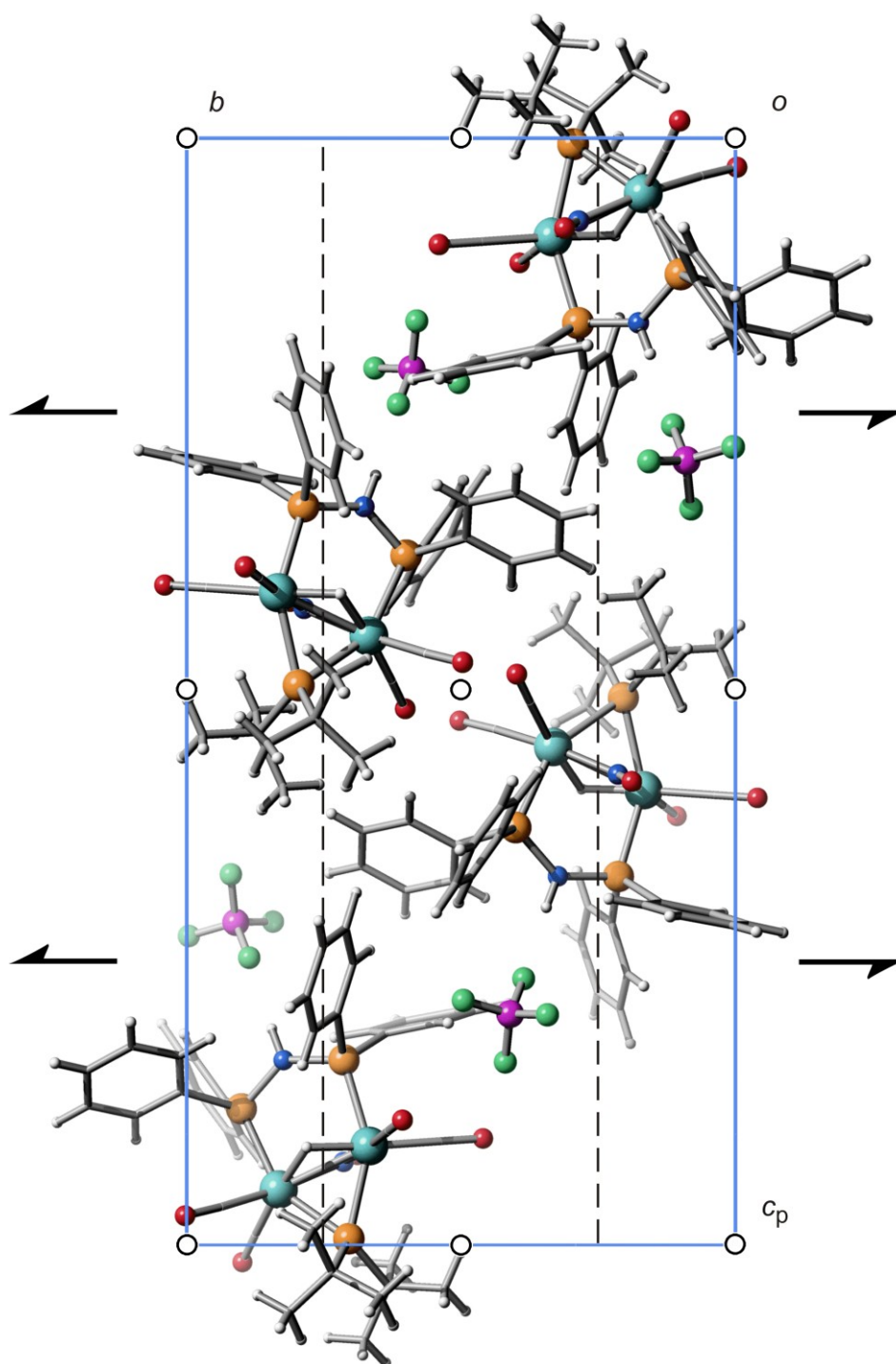


Abbildung 126: Die Kristallstruktur von **10d** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

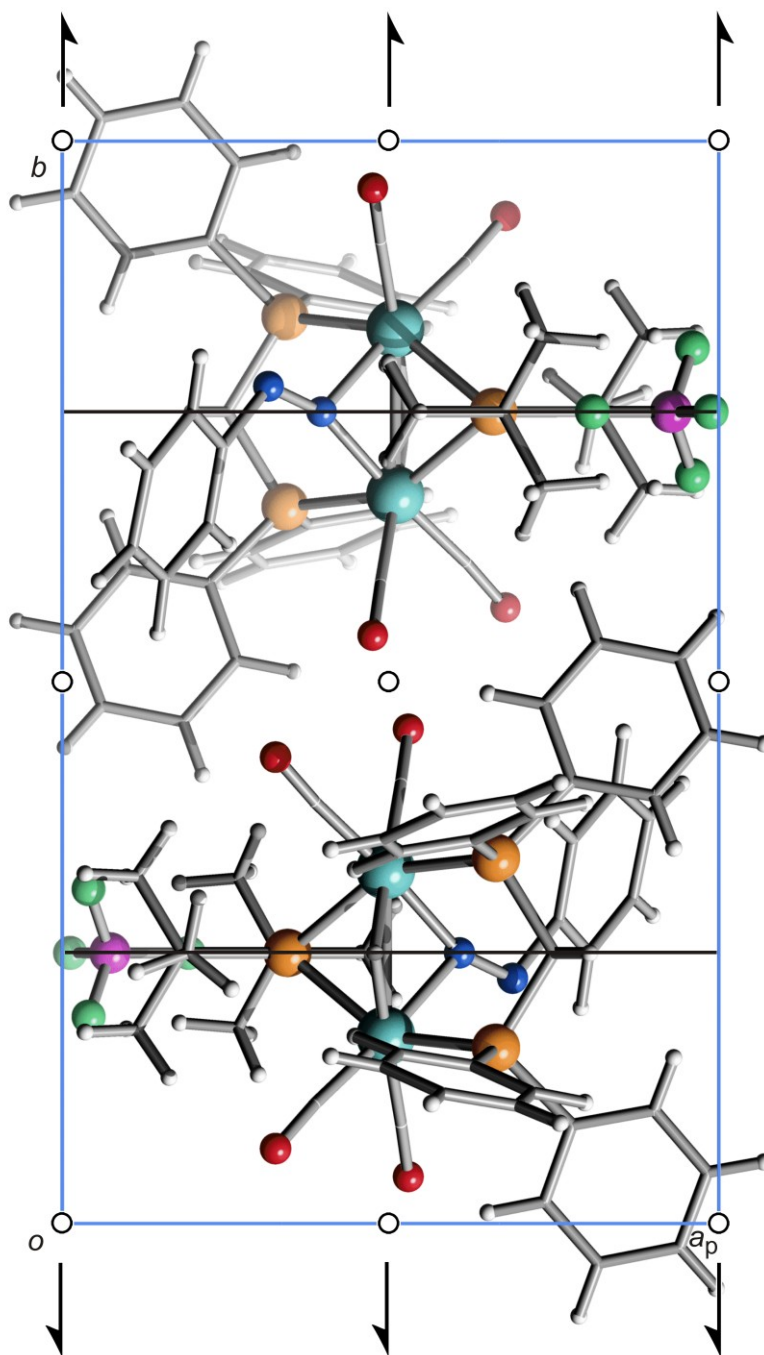


Abbildung 127: Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/m$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

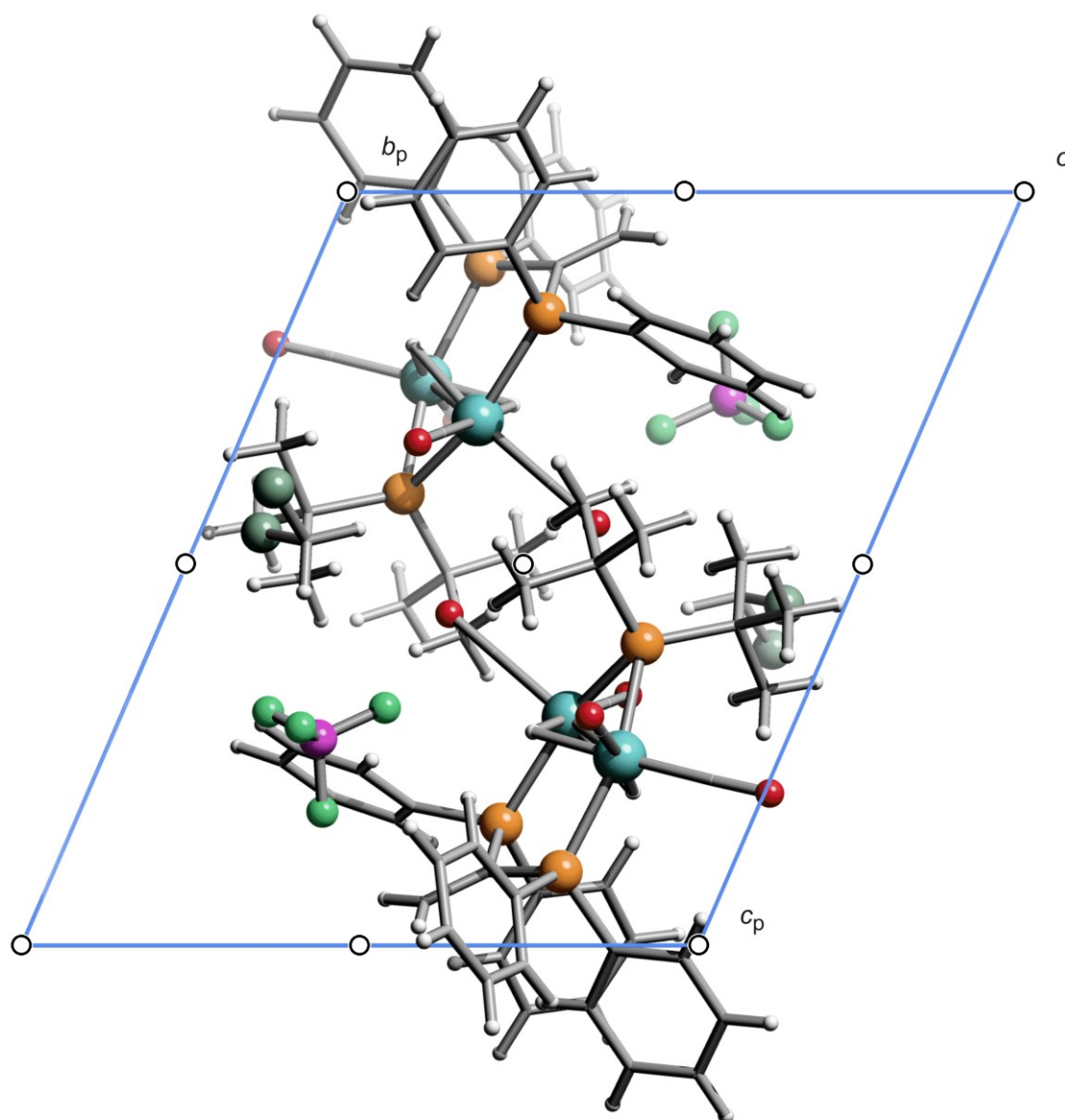


Abbildung 128: Die Kristallstruktur von **12b** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Chlor (grün), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

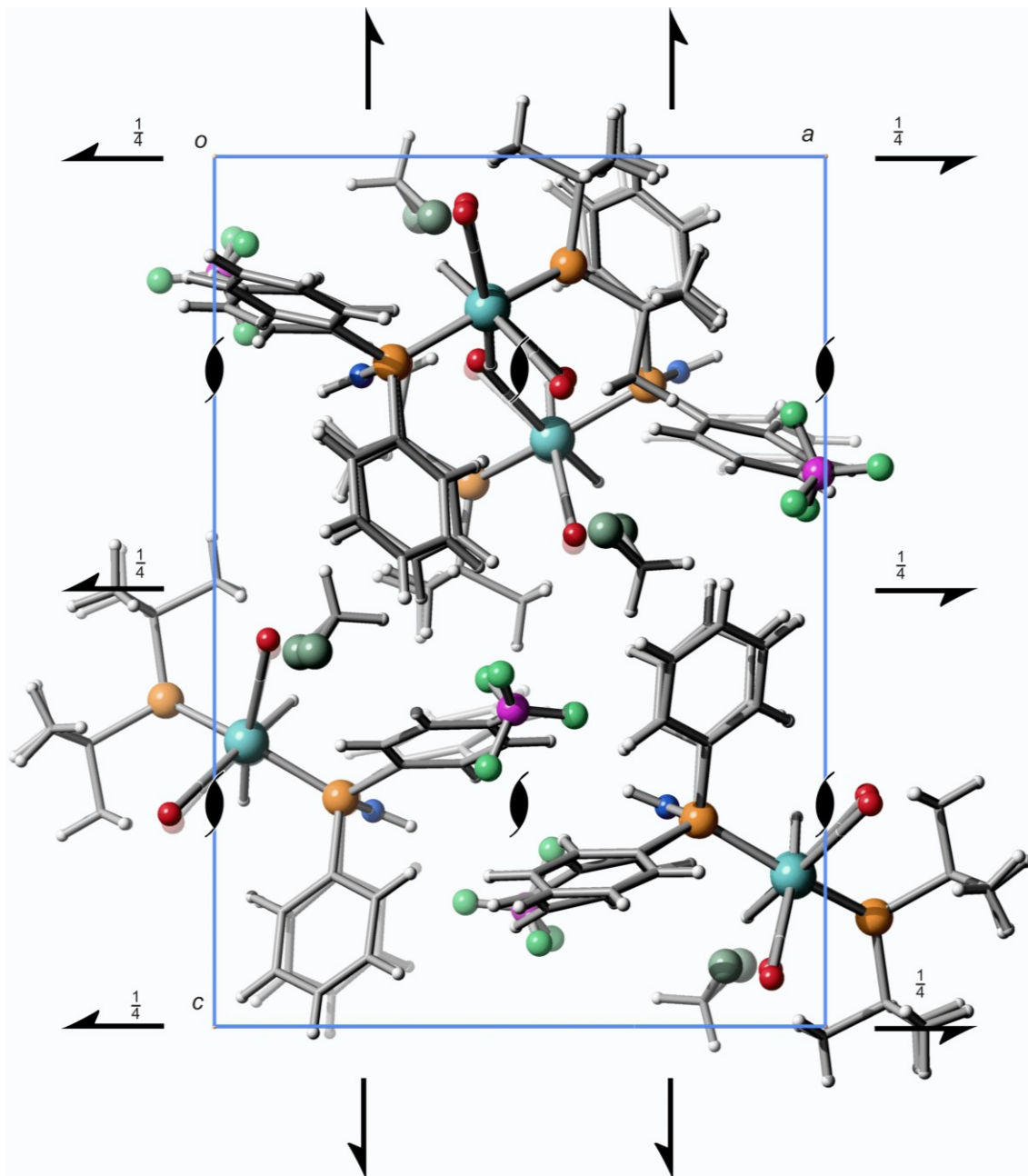


Abbildung 129: Die Kristallstruktur von **12c** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_12_12_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Chlor (grün), Phosphor (orange), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

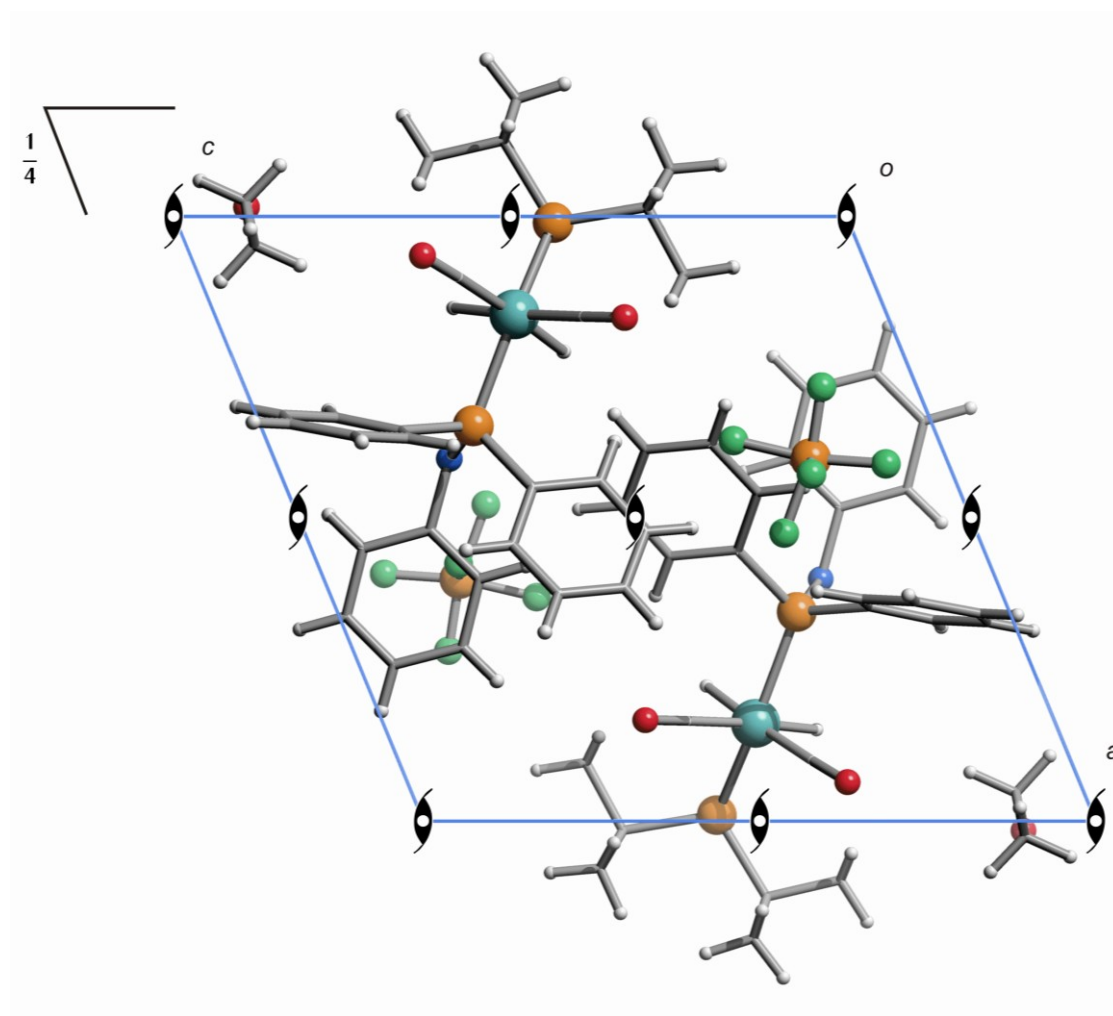


Abbildung 130: Die Kristallstruktur von **12d** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/m$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

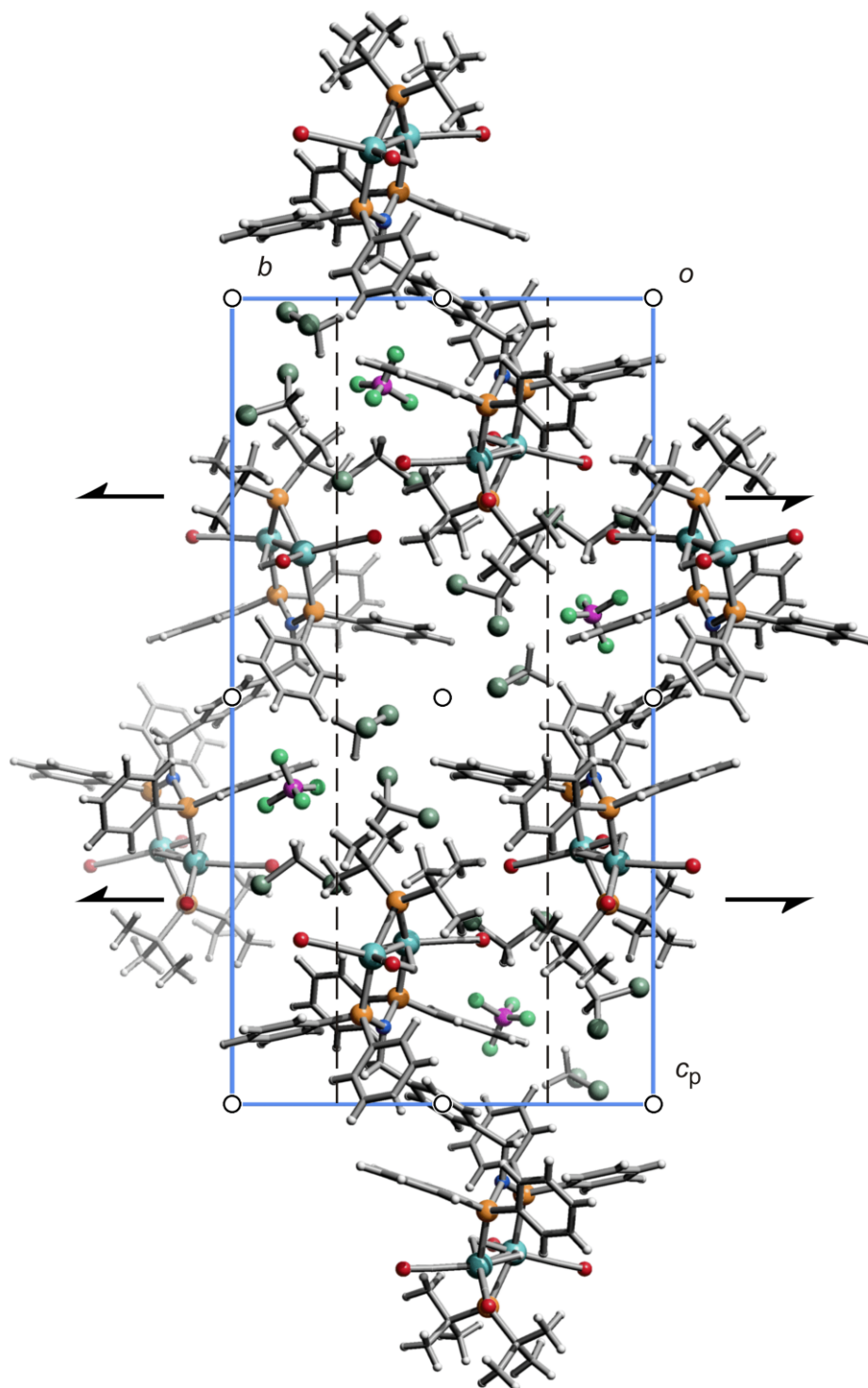


Abbildung 131: Die Kristallstruktur von **12e** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Bor (pink), Fluor (grün), Wasserstoff (hellgrau).

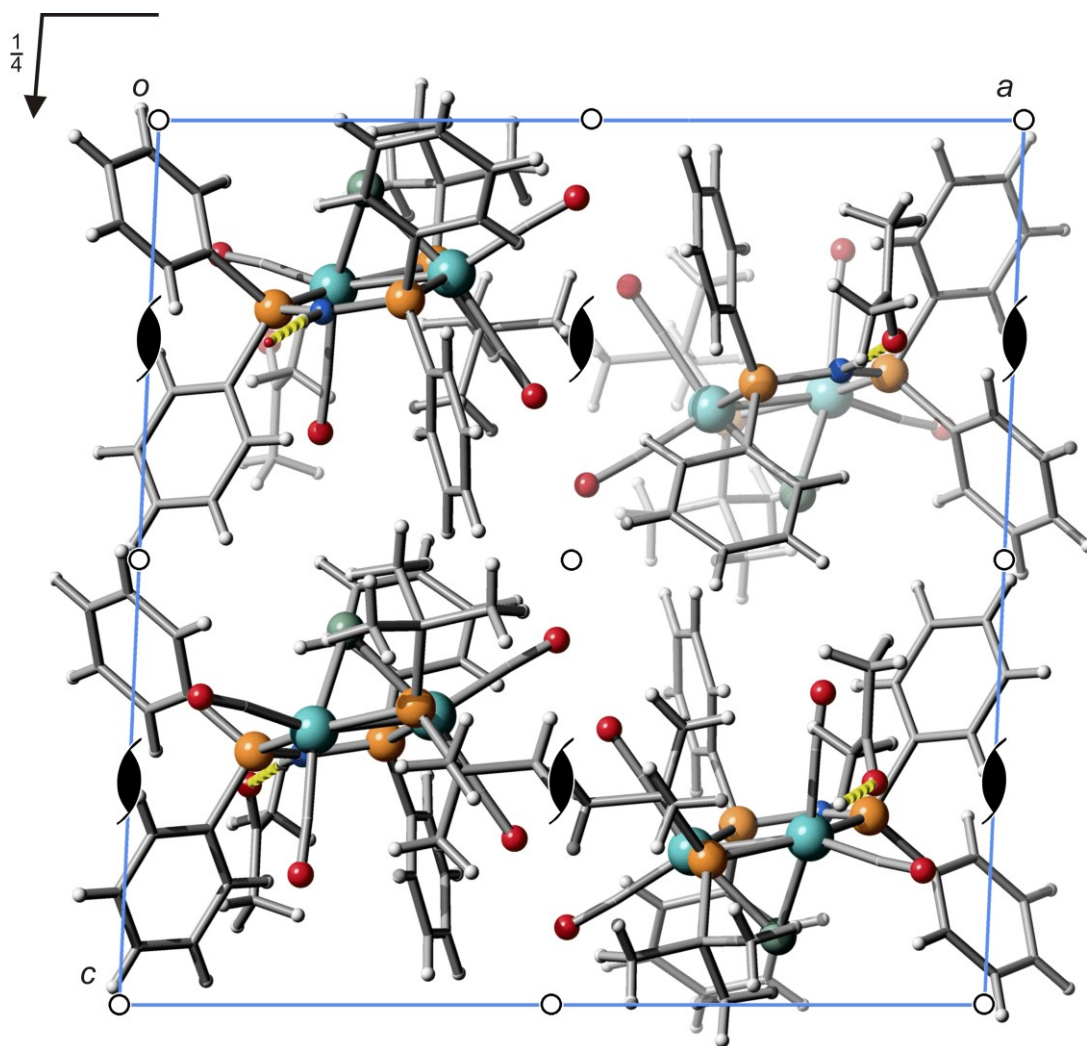


Abbildung 132: Die Kristallstruktur von **13c** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Wasserstoff (hellgrau).

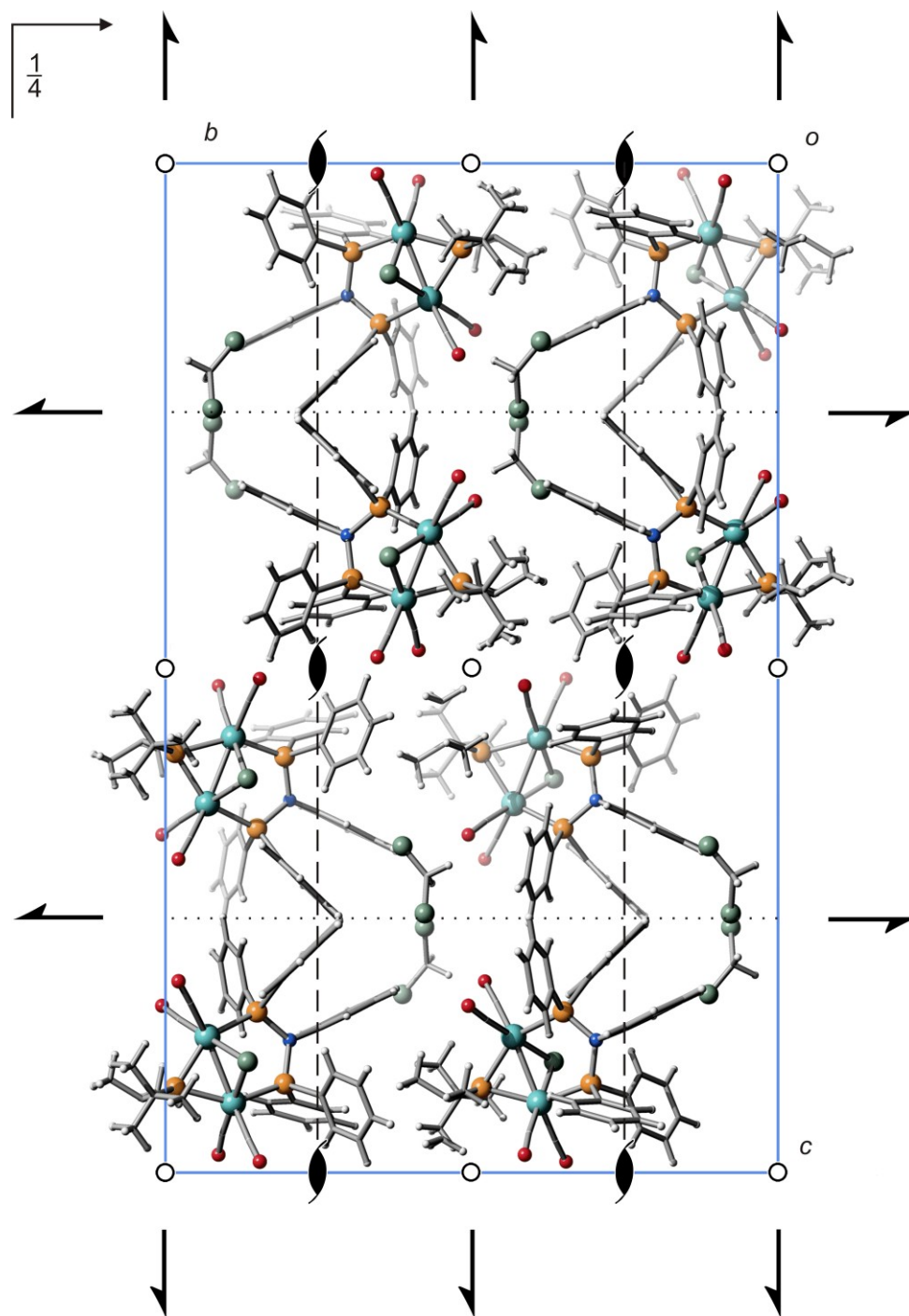


Abbildung 133: Die Kristallstruktur von **13d** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pnma$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Wasserstoff (hellgrau).

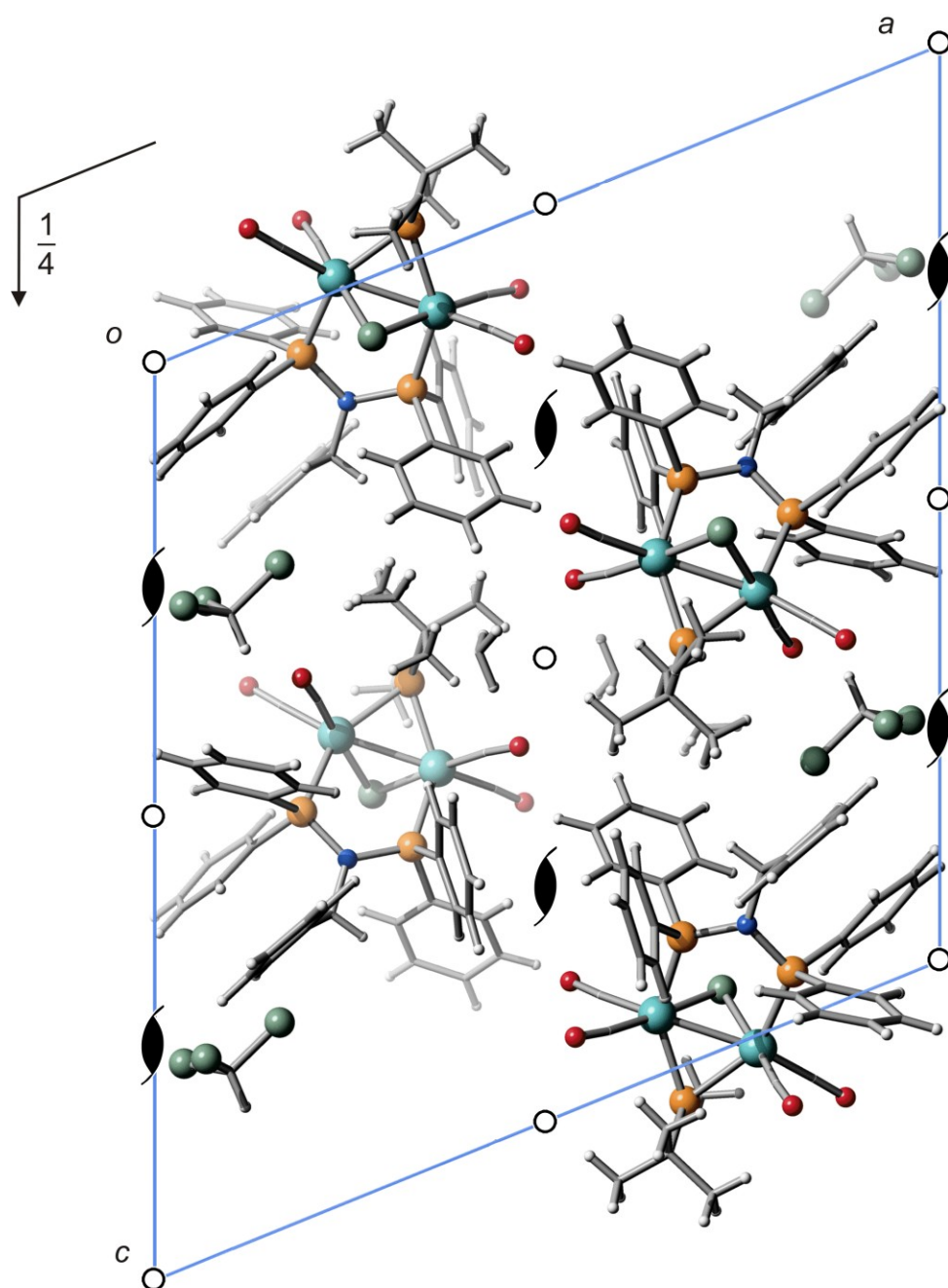


Abbildung 134: Die Kristallstruktur von **13e** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Wasserstoff (hellgrau).

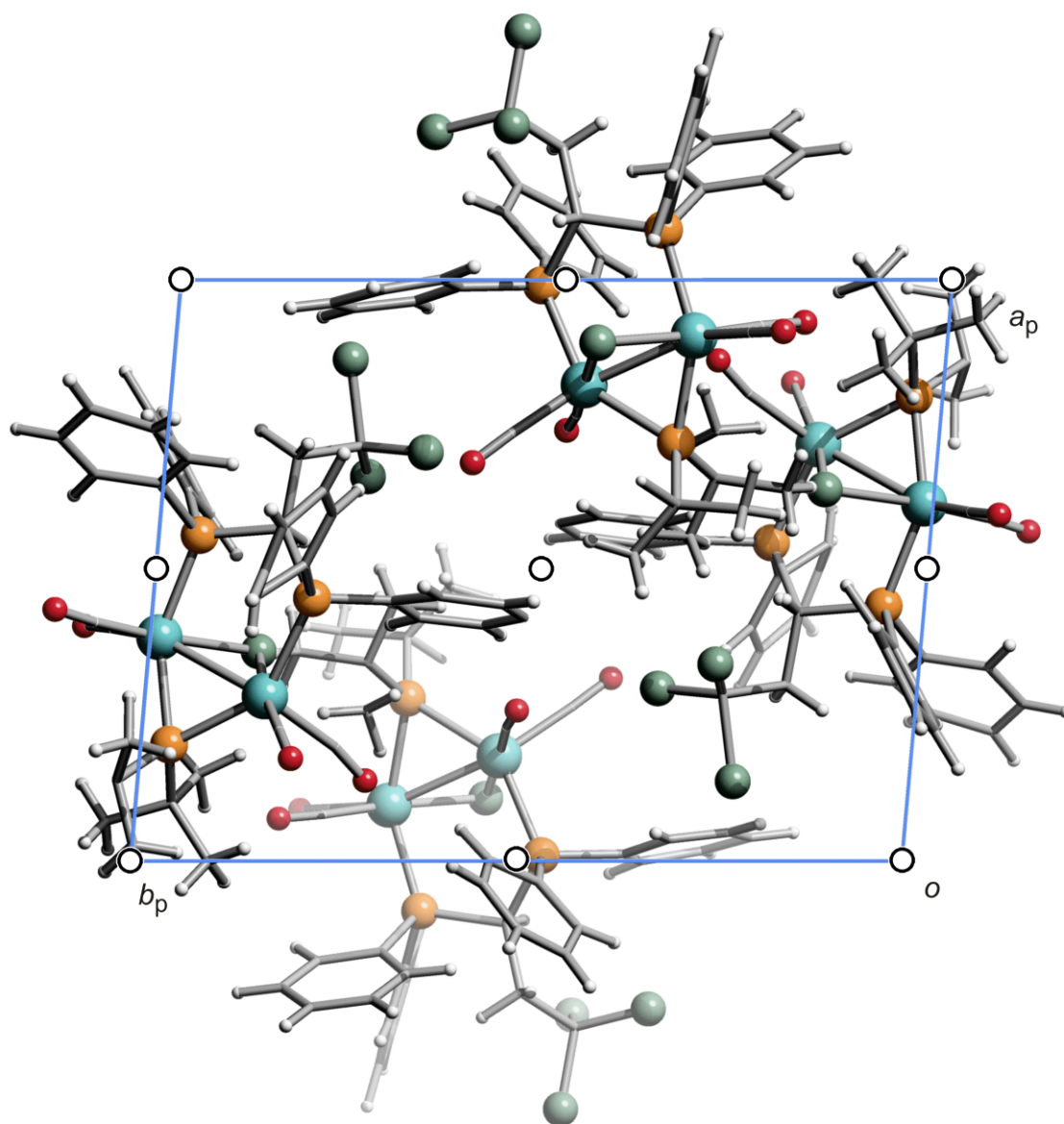


Abbildung 135: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Chlor (dunkelgrün), Wasserstoff (hellgrau).

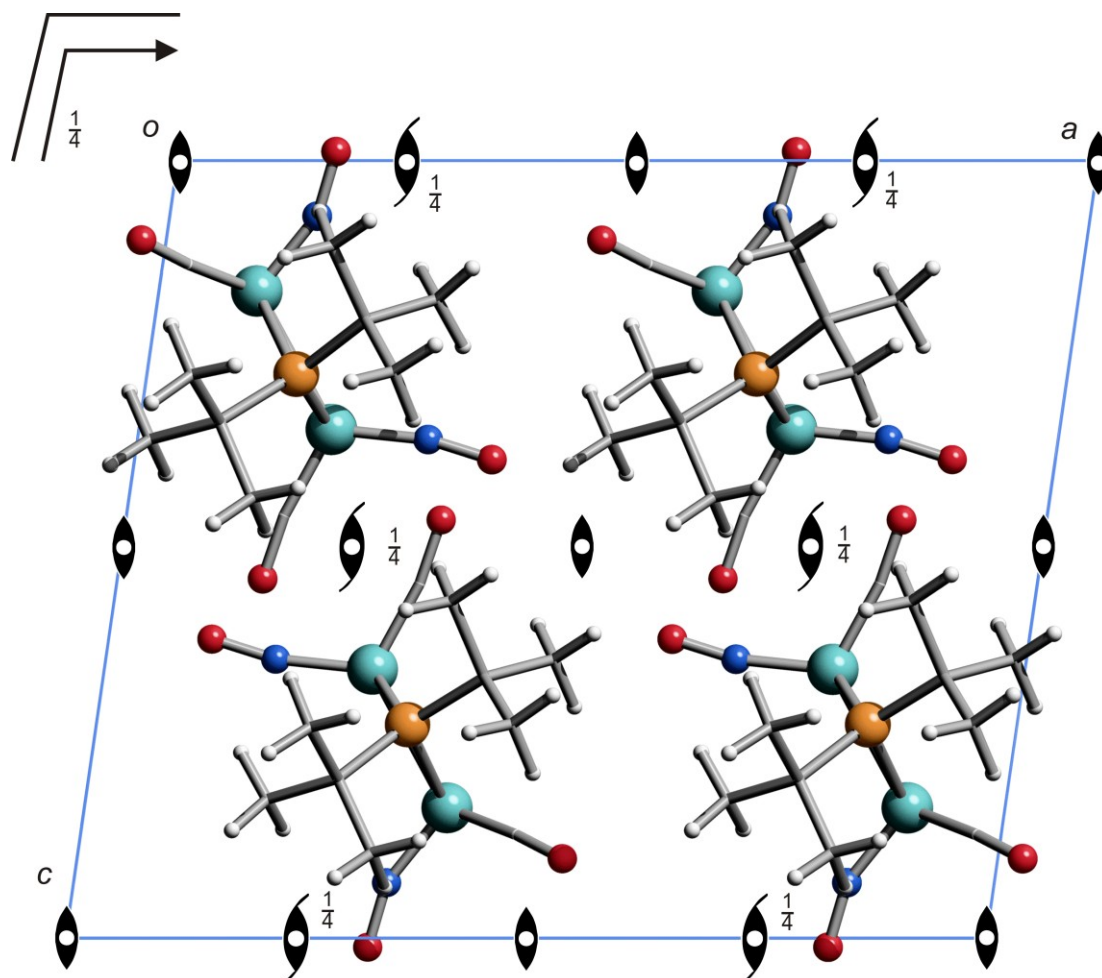


Abbildung 136: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C 2/m$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Eisen (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

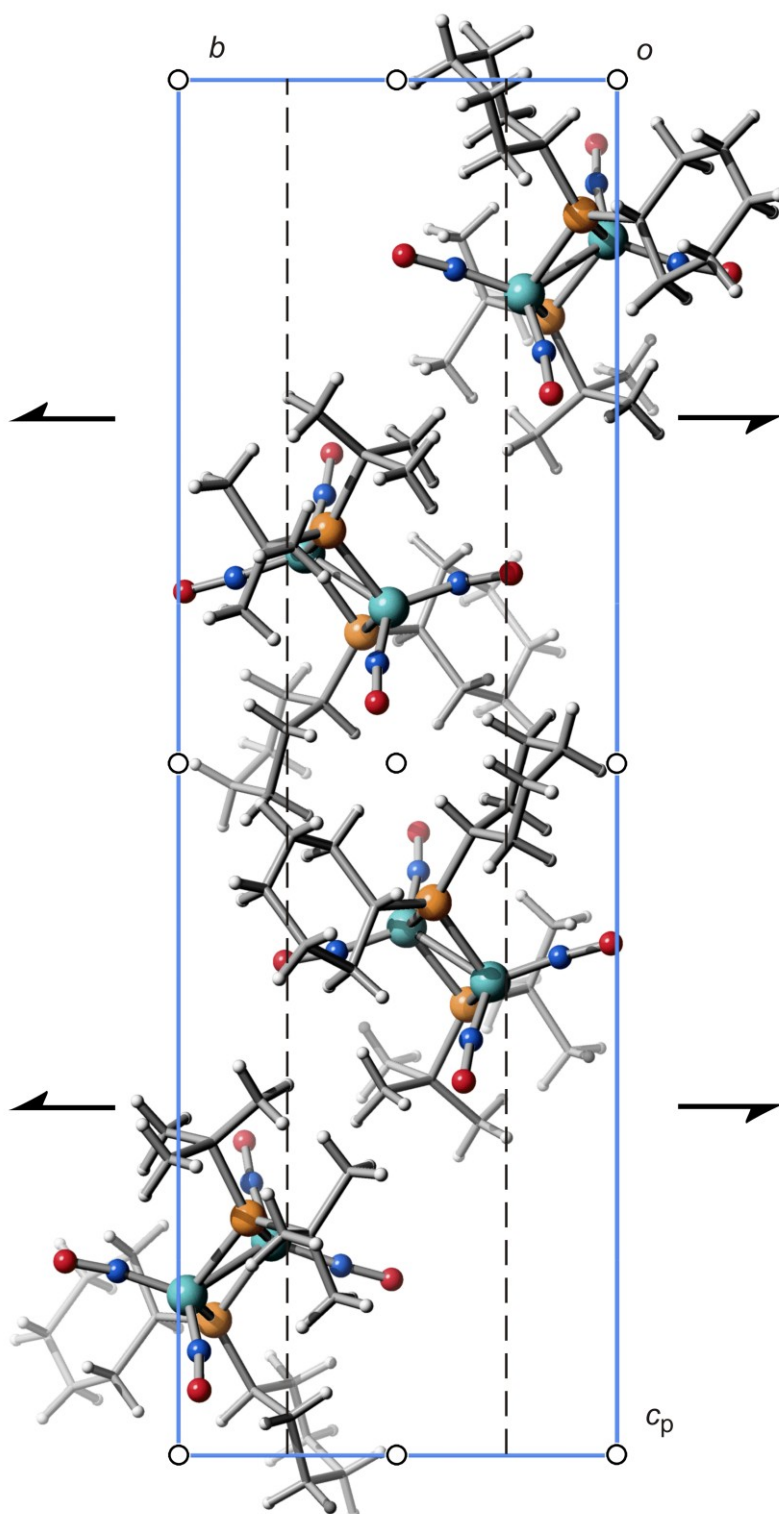


Abbildung 137: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Eisen (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

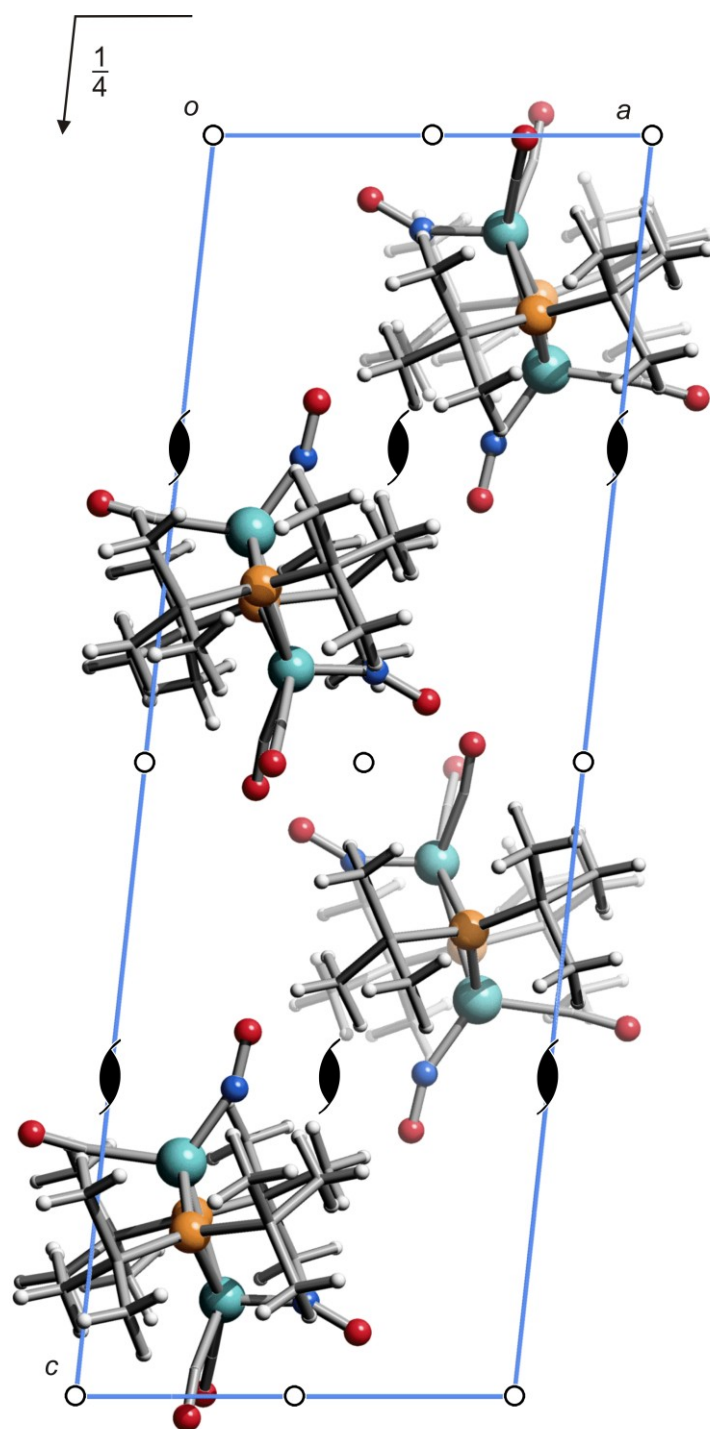


Abbildung 138: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P 2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Eisen (türkis), Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

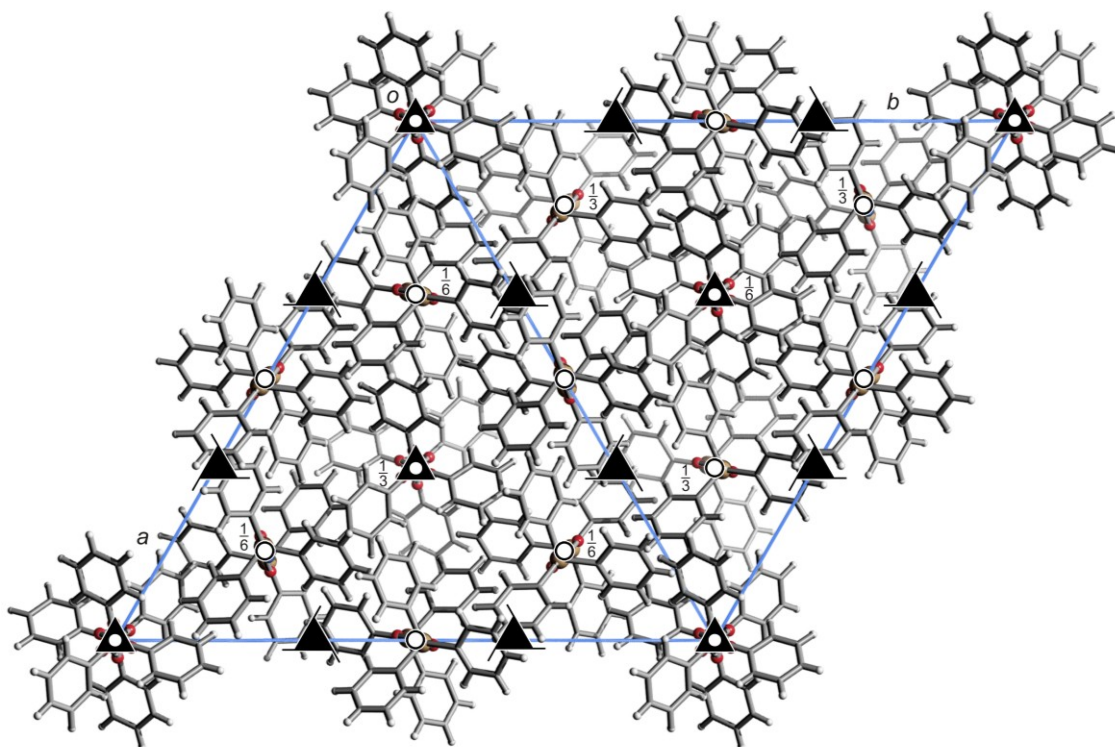


Abbildung 139: Die Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $R\bar{3}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Germanium (braun), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Wasserstoff (hellgrau).

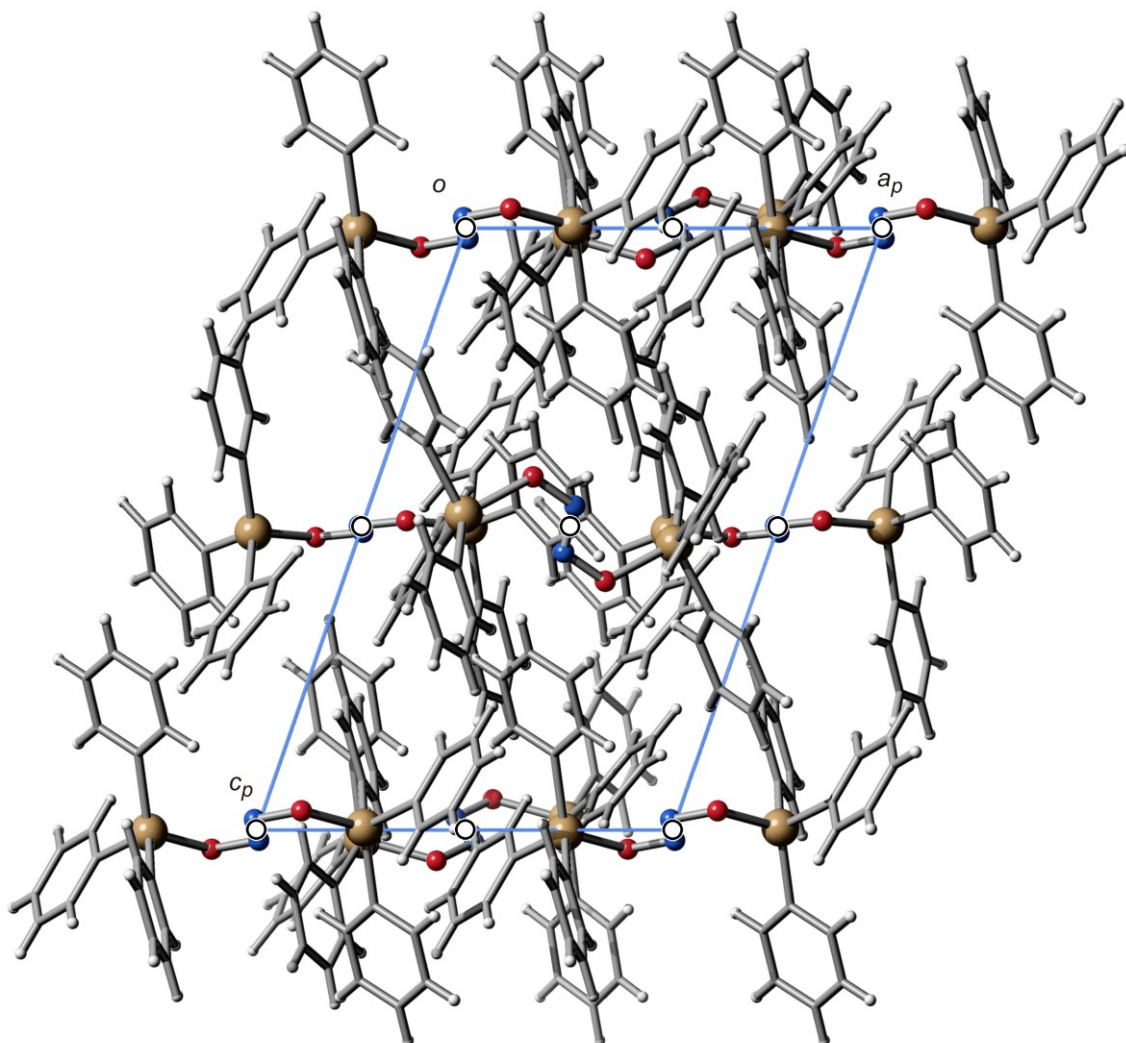


Abbildung 140: Die Kristallstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Zinn (braun), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Wasserstoff (hellgrau).

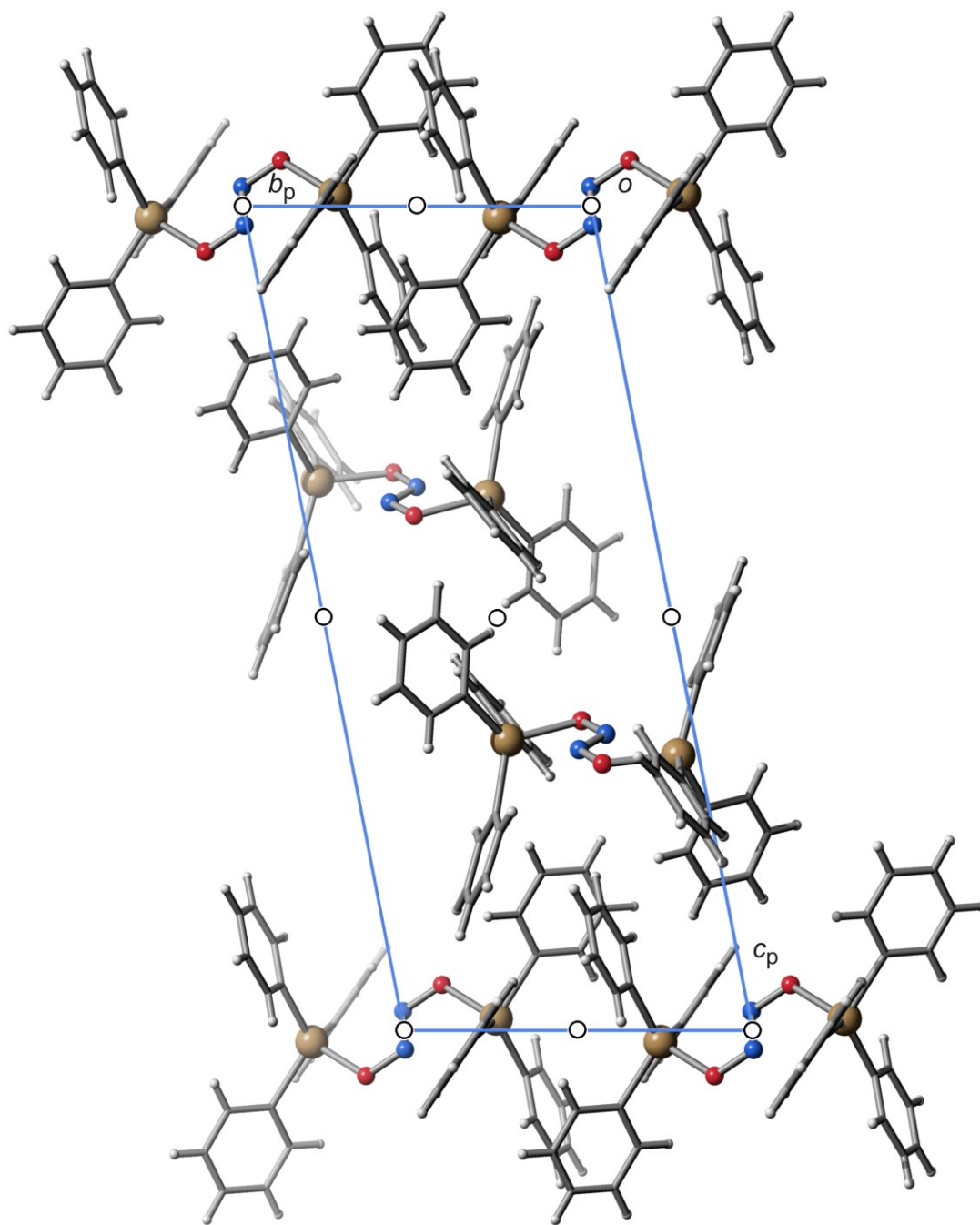


Abbildung 141: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Blei (braun), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Wasserstoff (hellgrau).

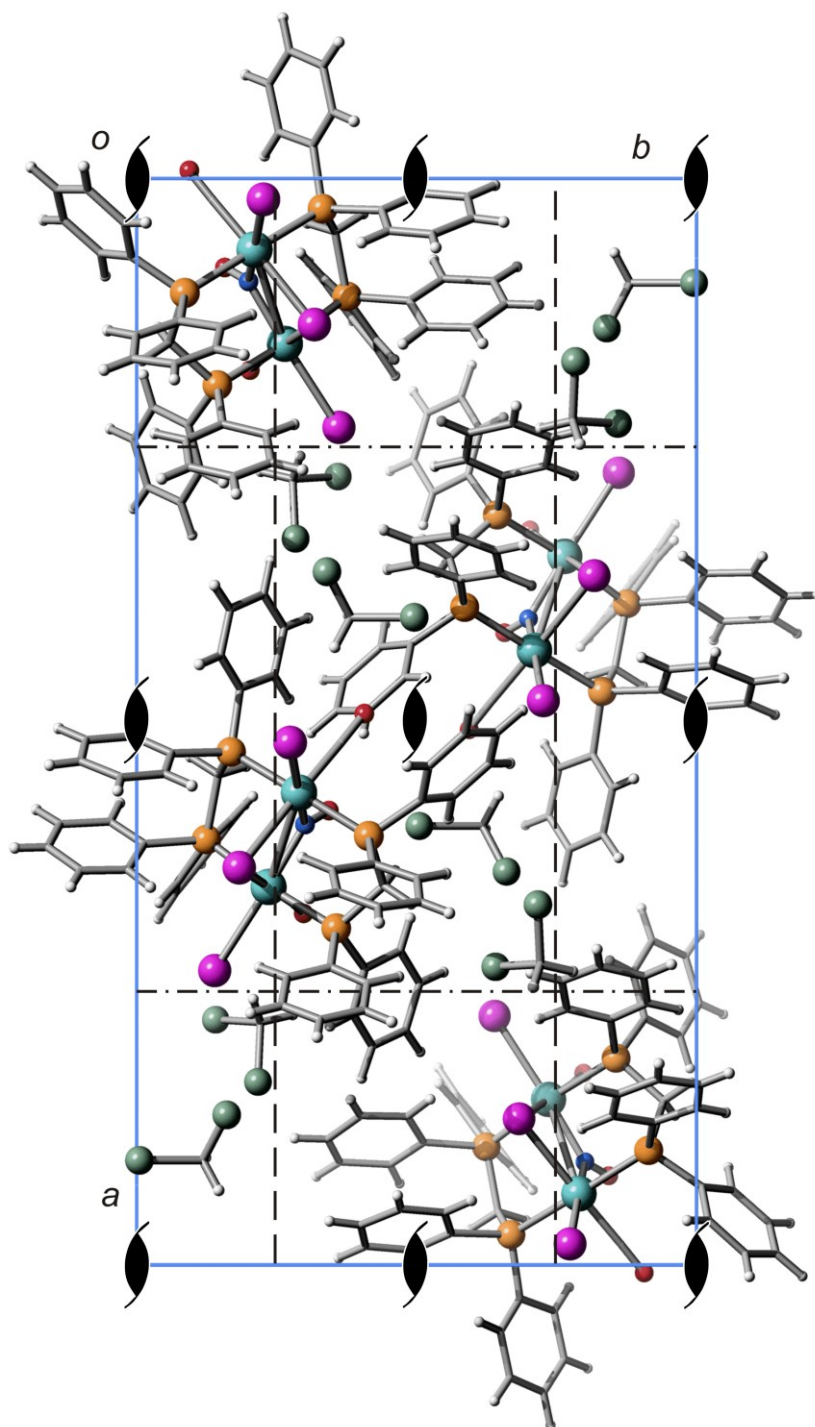


Abbildung 142: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[00\bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pna2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Stickstoff (blau), Phosphor (orange), Iod (pink), Chlor (dunkelgrün), Wasserstoff (hellgrau).

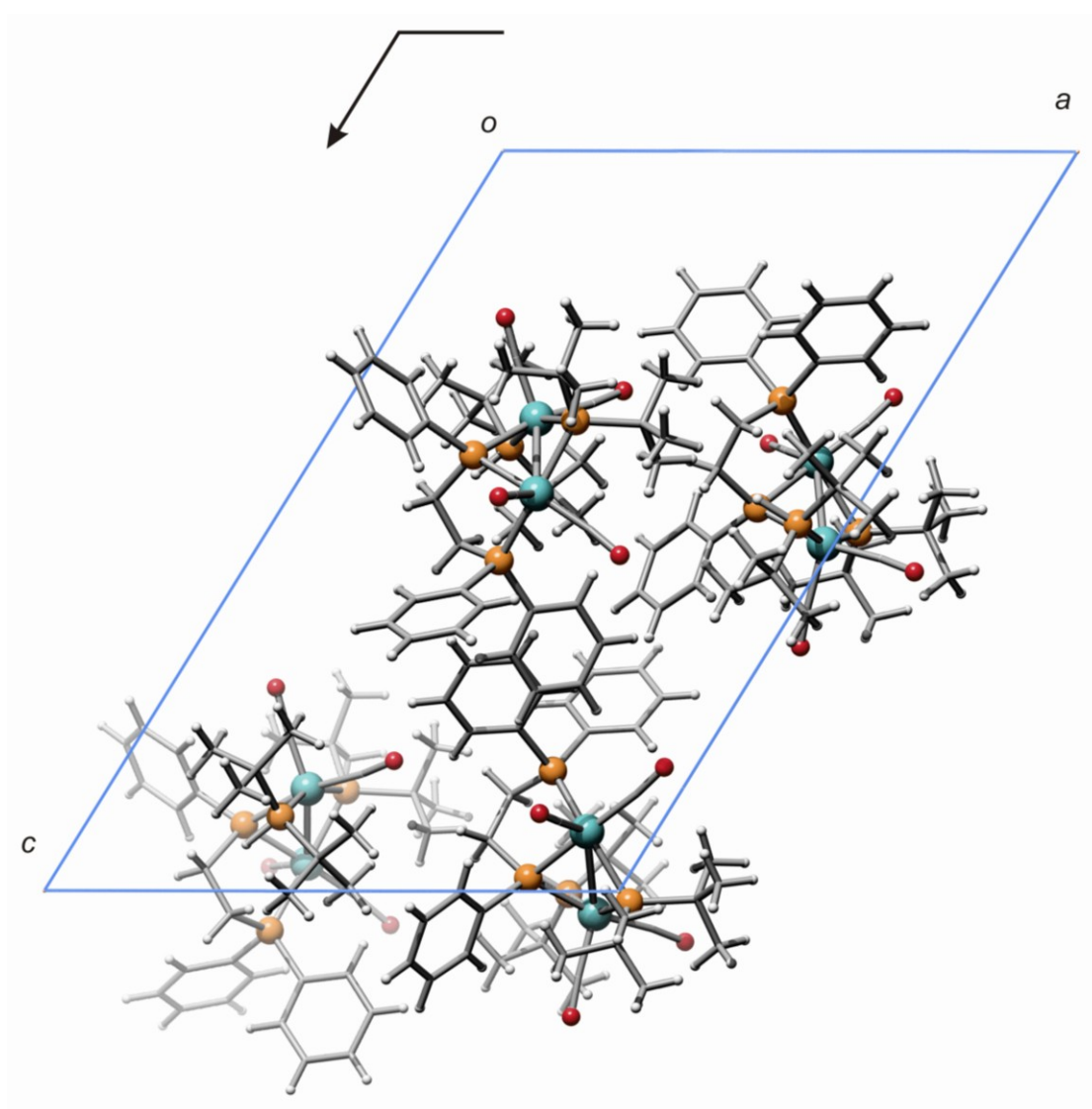


Abbildung 143: Die Kristallstruktur von **22** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe Pc eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis), Kohlenstoff (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot), Phosphor (orange), Wasserstoff (hellgrau).

6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 19: Kristallographische Daten von Bis-(diphenylphosphanyl)-propylamin (**dpppra**), Bis-(diphenylphosphanyl)-benzylamin (**dppbza**) und *p*-Xylylen-di-bis-(diphenylphosphanyl)-amin (**xdppa**).

	dpppra	dppbza	xdppa
Summenformel	C ₂₇ H ₂₇ NP ₂	C ₃₁ H ₂₇ NP ₂	C ₅₆ H ₄₈ N ₂ P ₄
M_r / g mol ⁻¹	427.44	475.48	872.84
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13.8136(11)	10.2951(13)	16.2534(6)
<i>b</i> / Å	8.3944(4)	10.4063(10)	9.3947(3)
<i>c</i> / Å	20.3473(16)	13.1380(17)	16.1459(6)
α / °	90	69.707(10)	90
β / °	90.145(6)	79.463(10)	112.289(2)
γ / °	90	69.974(10)	90
<i>V</i> / Å ³	2359.4(3)	1237.1(3)	2281.20(14)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ / g cm ⁻³	1.203	1.276	1.271
μ / mm ⁻¹	0.198	0.196	0.206
Kristallgröße / mm	0.34 × 0.29 × 0.26	0.31 × 0.29 × 0.11	0.12 × 0.10 × 0.02
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	2.48	2.48	3.025
θ -Bereich / °	4.26–26.29	4.17–26.28	3.33–27.50
Reflexe für Metrik	5574	4083	9128
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	-
Transmissionsfaktoren	0.97422–1.00000	0.98981–1.00000	-
Reflexe gemessen	10695	9199	18229
unabh. Reflexe	4779	4997	5232
<i>R</i> _{int}	0.0223	0.0247	0.1054
Mittelwert $\sigma(I)$ / <i>I</i>	0.0398	0.0555	0.0921
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3523	3550	3065
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0487, 0	0.0776, 0	0.0424, 0.5785
Verfeinerung	^a	^a	^a
Parameter	272	307	280
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0342	0.0462	0.0500
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0903	0.1260	0.1209
<i>S</i>	1.034	0.951	1.039
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.316	0.949	0.285
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.239	-0.301	-0.301

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 20: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**1b**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**1c**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**1d**).

	1b	1c	1d
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{65}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	596.48	868.94	856.76
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	16.463(2)	11.4469(5)	17.0748(19)
$b / \text{\AA}$	8.9509(9)	18.6483(10)	16.2508(15)
$c / \text{\AA}$	22.199(4)	19.1508(9)	13.8819(7)
$\beta / ^\circ$	131.323(11)	90	104.291(6)
$V / \text{\AA}^3$	2456.7(7)	4088.0(3)	3732.7(6)
Z	4	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.613	1.412	1.525
μ / mm^{-1}	1.442	0.891	0.975
Kristallgröße / mm	$0.40 \times 0.35 \times 0.26$	$0.15 \times 0.14 \times 0.05$	$0.34 \times 0.20 \times 0.15$
Temperatur / K	200(2)	200(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung / kW	2.48	2.00	2.48
θ -Bereich / $^\circ$	3.79–26.32	3.71–26.31	4.33–26.32
Reflexe für Metrik	7079	11394	7579
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.5994–0.7407	0.92771–1.00000	0.93086–1.00000
Reflexe gemessen	14196	31969	16024
unabh. Reflexe	4971	8311	7537
R_{int}	0.0322	0.0631	0.0242
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0409	0.0846	0.0482
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3761	6189	5341
x, y (Wichtung)	0.0524, 0.0252	0.0205, 0	0.0348, 0
Verfeinerung	^a	^a	^a
Flack-Parameter	-	0.00(2)	-
Parameter	249	425	434
$R(F_{\text{obs}})$	0.0385	0.0338	0.0303
$R_w(F^2)$	0.1012	0.0554	0.0686
S	1.121	0.848	0.914
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	2.089	0.598	0.778
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	-1.391	-0.432	-1.137

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

Tabelle 21: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**1e**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa-}i\text{H})]$ (**1e'**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**1f**).

	1e · EtOH · Aceton	1e'	1f
Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{NO}_6\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{NO}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	949.89	845.74	887.82
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	12.3736(10)	16.9346(12)	9.6511(18)
$b / \text{\AA}$	13.5031(12)	11.9639(10)	34.279(4)
$c / \text{\AA}$	14.4475(12)	23.6876(16)	12.3799(8)
$\alpha / ^\circ$	81.486(7)	90	90.000(7)
$\beta / ^\circ$	66.819(8)	130.638(4)	103.882(10)
$\gamma / ^\circ$	81.390(7)	90	90.000(12)
$V / \text{\AA}^3$	2183.5(3)	3641.8(5)	3976.0(9)
Z	2	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.445	1.543	1.483
μ / mm^{-1}	0.845	0.999	0.919
Kristallgröße / mm	$0.25 \times 0.21 \times 0.11$	$0.39 \times 0.20 \times 0.16$	$0.18 \times 0.15 \times 0.08$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung / kW	2.48	2.00	2.48
θ -Bereich / $^\circ$	4.27–26.27	4.17–30.52	4.17–26.25
Reflexe für Metrik	8476	9625	8246
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.97687–1.00000	0.95441–1.00000	0.97793–1.00000
Reflexe gemessen	16719	24011	17170
unabh. Reflexe	8812	11076	7995
R_{int}	0.0239	0.0271	0.0293
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0508	0.0493	0.0586
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6455	8293	5841
x, y (Wichtung)	0.0413, 0	0.0289, 0	0.0269, 0
Verfeinerung	^a	^b	^a
Parameter	492	429	453
$R(F_{\text{obs}})$	0.0327	0.0294	0.0296
$R_w(F^2)$	0.0768	0.0632	0.0607
S	0.924	0.924	0.902
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.002	0.001	0.002
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.787	0.918	0.759
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	–0.723	–0.510	–0.470

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der verbrückenden Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

Tabelle 22: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**1g**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**1h**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**2a**).

	1g	1h	2a
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{NO}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{NO}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	921.83	935.86	904.77
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	9.8265(2)	18.7391(2)	12.5828(2)
$b / \text{\AA}$	18.7030(4)	11.9867(2)	12.3114(2)
$c / \text{\AA}$	22.8079(4)	18.7391(2)	25.7381(4)
$\beta / ^\circ$	103.3440(10)	94.417(2)	106.4500(10)
$V / \text{\AA}^3$	4078.58(14)	4196.67(9)	3823.93(11)
Z	4	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.501	1.481	1.572
μ / mm^{-1}	0.899	0.875	0.962
Kristallgröße / mm	$0.13 \times 0.08 \times 0.03$	$0.41 \times 0.25 \times 0.22$	$0.33 \times 0.28 \times 0.22$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	2.00	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.26–27.51	4.22–26.02	3.25–27.52
Reflexe für Metrik	17482	13256	15040
Absorptionskorrektur	-	-	multi-scan
Transmissionsfaktoren	-	-	0.6534–0.7796
Reflexe gemessen	32955	27772	60208
unabh. Reflexe	9361	8100	8764
R_{int}	0.0797	0.0456	0.0578
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0592	0.0435	0.0385
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6870	6390	7022
x, y (Wichtung)	0.0453, 3.0741	0.0423, 0	0.0233, 3.8574
Verfeinerung	a	b	a
Parameter	480	488	461
restraints	2	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0430	0.0294	0.0308
$R_w(F^2)$	0.1076	0.0727	0.0694
S	1.075	0.953	1.026
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	1.280	0.881	0.490
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.890	-0.670	-0.668

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das verbrückende Wasserstoffatom wurde frei gefunden und verfeinert. Die Ruthenium-Wasserstoff-Abstände wurden gleichgesetzt und frei verfeinert

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

Tabelle 23: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**2d**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppra})]$ (**2e**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**2f**).

	2d · Toluol	2e · ½ EtOH	2f · ½ EtOH
Summenformel	$\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_{6.50}\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{O}_{6.50}\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	1008.91	970.87	1004.89
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$C2/c$
$a / \text{\AA}$	10.6856(3)	39.9466(12)	23.1863(4)
$b / \text{\AA}$	16.6837(6)	10.2167(3)	10.3367(2)
$c / \text{\AA}$	24.6548(13)	23.3147(7)	36.1329(6)
$\beta / ^\circ$	94.607(3)	115.911(2)	93.4150(10)
$V / \text{\AA}^3$	4381.1(3)	8558.7(4)	8644.6(3)
Z	4	8	8
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.530	1.507	1.544
μ / mm^{-1}	0.848	0.867	0.861
Kristallgröße / mm	$0.30 \times 0.26 \times 0.21$	$0.13 \times 0.01 \times 0.01$	$0.20 \times 0.08 \times 0.04$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	2.48	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	4.22–26.29	3.25–23.10	3.16–26.40
Reflexe für Metrik	11247	18256	14759
Absorptionskorrektur	multi-scan	-	-
Transmissionsfaktoren	0.97802–1.00000	-	-
Reflexe gemessen	19975	22594	28887
unabh. Reflexe	8865	6013	8692
R_{int}	0.0235	0.2343	0.0595
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0401	0.1672	0.0542
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7059	3003	6055
x, y (Wichtung)	0.0404, 0	0.0542, 0	0.0455, 13.4091
Verfeinerung	^a	^b	^b
Parameter	534	502	535
$R(F_{\text{obs}})$	0.0297	0.0604	0.0422
$R_w(F^2)$	0.0734	0.1366	0.1014
S	0.999	0.909	1.032
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.002	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	0.882	0.998	0.871
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	-0.626	-0.629	-0.855

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

Tabelle 24: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**2g**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**3b**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{O}_2\text{CH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**4b**).

	2g · CH₂Cl₂	3b	4b · MeOH
Summenformel	C ₄₄ H ₄₈ Cl ₂ N ₃ O ₆ P ₃ Ru ₂	C ₃₈ H ₄₂ BF ₄ N ₂ O ₆ P ₃ Ru ₂	C ₄₀ H ₄₈ BF ₄ N ₂ O ₇ P ₃ Ru ₂
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	1080.80	1004.60	1050.66
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	16.8882(7)	16.960(4)	13.0427(6)
$b / \text{\AA}$	11.2862(4)	12.830(4)	13.7097(13)
$c / \text{\AA}$	25.0406(6)	24.338(6)	14.8818(14)
$\alpha / ^\circ$	90	90	112.165(9)
$\beta / ^\circ$	101.668(3)	127.159(16)	101.840(6)
$\gamma / ^\circ$	90	90	107.261(6)
$V / \text{\AA}^3$	4674.2(3)	4221(2)	2196.9(3)
Z	4	4	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.536	1.581	1.588
μ / mm^{-1}	0.912	0.893	0.863
Kristallgröße / mm	$0.28 \times 0.17 \times 0.12$	$0.26 \times 0.18 \times 0.17$	$0.38 \times 0.36 \times 0.14$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung / kW	2.48	2.48	2.48
θ -Bereich / °	4.24–26.26	4.19–26.28	4.27–26.29
Reflexe für Metrik	11056	7345	9919
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.95903–1.00000	0.96756–1.00000	0.92437–1.00000
Reflexe gemessen	22056	19775	16523
unabh. Reflexe	9387	8531	8859
R_{int}	0.0331	0.0306	0.0209
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0532	0.0551	0.0423
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	6872	5862	6976
x, y (Wichtung)	0.0436, 0	0.0296, 0	0.0524, 0
Verfeinerung	^a	^b	^c
Parameter	571	515	570
<i>restraints</i>	4	0	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0333	0.0299	0.0341
$R_w(F^2)$	0.0784	0.0648	0.0918
S	0.917	0.889	1.041
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.761	0.782	0.925
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.456	−0.526	−0.665

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert. Die C-Cl-Abstände im fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül wurden gleichgesetzt und frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

^c Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert. Die C-O-Abstände im fehlgeordneten Lösungsmittelmolekül wurden auf 1.43 \AA fixiert.

Tabelle 25: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**5**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OH})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**6**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\eta^3\text{-}\mu\text{-dppetO})]\text{BF}_4$ (**7**).

	5	6	7
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	948.59	860.78	960.58
Kristallsystem	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pnma$
$a / \text{\AA}$	11.8844(4)	12.2378(5)	20.809(3)
$b / \text{\AA}$	12.7437(4)	13.1234(6)	15.001(2)
$c / \text{\AA}$	13.4349(5)	13.5432(5)	12.629(4)
$\alpha / ^\circ$	94.578(3)	61.582(4)	90
$\beta / ^\circ$	96.488(3)	78.897(4)	90
$\gamma / ^\circ$	105.639(3)	82.443(4)	90
$V / \text{\AA}^3$	1933.88(11)	1875.15(13)	3942.2(15)
Z	2	2	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.62905(9)	1.52455(11)	1.618
μ / mm^{-1}	0.966	0.973	0.949
Kristallgröße / mm	$0.25 \times 0.17 \times 0.08$	$0.40 \times 0.28 \times 0.17$	$0.29 \times 0.09 \times 0.09$
Temperatur / K	200(2)	200(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung / kW	2.48	2.48	2.48
θ -Bereich / $^\circ$	3.76–26.33	3.76–26.32	4.21–26.25
Reflexe für Metrik	7962	7858	4023
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.88–0.93	0.97948–1.00000	0.99008–1.00000
Reflexe gemessen	14927	14754	10876
unabh. Reflexe	7808	7565	4138
R_{int}	0.0260	0.0233	0.0377
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0534	0.0633	0.0604
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5916	5179	2752
x, y (Wichtung)	0.0339, 0	0.0275, 0	0.0349, 0
Verfeinerung	^a	^b	^c
Parameter	477	433	274
<i>restraints</i>	0	2	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0305	0.0272	0.0318
$R_w(F^2)$	0.0682	0.0576	0.0735
S	0.933	0.933	0.893
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	1.024	0.802	1.108
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−1.012	−0.424	−0.511

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des Wasserstoffatoms am Hydroxylsauerstoffatom wurde frei verfeinert, der O-H-Abstand auf 0.82 \AA fixiert und U_{iso} an das Sauerstoffatom gekoppelt.

^c Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

Tabelle 26: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_{0.63}(\mu\text{-H})_{1.37}(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{PF}_6$ (**8a**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})_{0.24}(\mu\text{-H})_{1.76}(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ (**8b**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ (**9a**).

	8a · $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ · $\frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$	8b · CH_2Cl_2	9a
Summenformel	$\text{C}_{38.5}\text{H}_{44.87}\text{ClF}_6\text{N}_{0.63}\text{O}_{4.88}\text{P}_4\text{Ru}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{42.76}\text{Cl}_2\text{F}_4\text{N}_{1.24}\text{O}_{4.24}\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{NO}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	1069.92	1025.44	873.75
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	13.999(3)	13.243(5)	20.04430(10)
$b / \text{\AA}$	19.3048(12)	16.940(5)	20.0783(2)
$c / \text{\AA}$	34.485(5)	18.809(5)	20.8797(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	97.6282(4)
$\beta / ^\circ$	101.916(12)	90	96.0121(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90	111.5402(4)
$V / \text{\AA}^3$	9119(2)	4220(2)	7639.01(11)
Z	8	4	8
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.559	1.614	1.519
μ / mm^{-1}	0.925	1.014	0.957
Kristallgröße / mm	$0.30 \times 0.24 \times 0.08$	$0.31 \times 0.26 \times 0.18$	$0.13 \times 0.06 \times 0.06$
Temperatur / K	200(2)	173(2)	200(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	2.48	2.48	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.72–25.55	4.21–26.32	3.14–25.38
Reflexe für Metrik	10236	13823	27825
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	-
Transmissionsfaktoren	0.90147–1.00000	0.97475–1.00000	-
Reflexe gemessen	38240	34079	53184
unabh. Reflexe	16904	8560	27942
R_{int}	0.0538	0.0464	0.0216
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.1269	0.0531	0.0323
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9135	6609	22948
x, y (Wichtung)	0.0414, 0	0.0399, 0	0.0351, 3.3846
Verfeinerung	^a	^a	^b
Parameter	1087	526	1753
restraints	8	4	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0446	0.0338	0.0279
$R_w(F^2)$	0.1021	0.0756	0.0765
S	0.875	0.936	1.104
shift/error _{max}	0.008	0.009	0.003
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.792	0.753	0.625
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.483	-0.492	-0.558

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der verbrückenden Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Ruthenium-Wasserstoff-Abstände wurden auf 1.75 \AA fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 27: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]$ (**9b**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dcypm})]$ (**9c**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]$ (**9d**).

	9b	9c	9d · 1.5 Aceton
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NO}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{NO}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{42.5}\text{H}_{49}\text{NO}_{6.5}\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	625.49	897.94	972.88
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
$a / \text{\AA}$	14.9069(6)	18.1026(2)	16.6252(2)
$b / \text{\AA}$	14.9333(6)	18.2483(2)	13.6152(2)
$c / \text{\AA}$	11.1729(5)	12.78950(10)	18.7877(3)
$\beta / ^\circ$	90	104.1180(10)	93.2720(10)
$V / \text{\AA}^3$	2487.19(18)	4097.29(7)	4245.77(11)
Z	4	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.670	1.456	1.522
μ / mm^{-1}	1.433	0.894	0.872
Kristallgröße / mm	$0.22 \times 0.05 \times 0.04$	$0.20 \times 0.15 \times 0.10$	$0.13 \times 0.04 \times 0.03$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.29–27.48	3.21–27.56	3.18–27.49
Reflexe für Metrik	9076	18382	17748
Reflexe gemessen	16607	35193	32845
unabh. Reflexe	2948	9423	9723
R_{int}	0.1243	0.0343	0.0332
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0790	0.0260	0.0324
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1783	7874	8202
x, y (Wichtung)	0.0237, 4.0575	0.0316, 3.6105	0.0199, 3.1979
Verfeinerung	^a	^a	^a
Parameter	156	453	524
<i>restraints</i>	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0421	0.0312	0.0279
$R_w(F^2)$	0.0956	0.0777	0.0605
S	1.060	1.039	1.067
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.830	0.555	0.642
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.606	−0.516	−0.605

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 28: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**9e**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**9f**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**9g**).

	9e	9f	9g
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	874.74	916.82	950.83
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pca2_1$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	9.0261(8)	18.3257(4)	12.5167(4)
$b / \text{\AA}$	12.1578(18)	22.0294(5)	12.5406(4)
$c / \text{\AA}$	18.209(2)	21.0224(5)	15.1164(5)
$\alpha / ^\circ$	87.687(11)	90	80.081(2)
$\beta / ^\circ$	85.056(9)	90	67.870(2)
$\gamma / ^\circ$	69.726(12)	90	68.147(2)
$V / \text{\AA}^3$	1867.3(4)	8486.8(3)	2038.62(11)
Z	2	8	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.556	1.435	1.549
μ / mm^{-1}	0.980	0.866	0.905
Kristallgröße / mm	$0.37 \times 0.15 \times 0.05$	$0.14 \times 0.11 \times 0.06$	$0.26 \times 0.07 \times 0.03$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	Oxford XCalibur	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	2.00	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	4.19–26.25	3.14–25.23	3.29–27.50
Reflexe für Metrik	6278	26210	9225
Absorptionskorrektur	multi-scan	-	-
Transmissionsfaktoren	0.89637–1.00000	-	-
Reflexe gemessen	18569	48103	17517
unabh. Reflexe	18569	14884	9343
R_{int}	0.0000	0.0865	0.0410
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0618	0.0687	0.0617
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	14155	11545	6806
x, y (Wichtung)	0.0800, 0	0.1372, 34.5189	0.0351, 1.2347
Verfeinerung	^a	^a	^a
Parameter	440	920	487
<i>restraints</i>	0	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0475	0.0829	0.0385
$R_w(F^2)$	0.1329	0.2357	0.0883
S	1.004	1.043	1.031
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	1.100	4.180 (0.9 \AA von Ru1)	0.763
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-0.811	-0.945	-0.630

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 29: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**10a**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dmpm})]\text{BF}_4$ (**10b**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**10c**).

	10a	10b	10c
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{NO}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{NO}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{BF}_4\text{NO}_5\text{P}_3\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	961.57	713.30	973.58
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
$a / \text{\AA}$	21.2304(4)	20.922(3)	9.5584(3)
$b / \text{\AA}$	15.2492(2)	8.9648(9)	14.5651(4)
$c / \text{\AA}$	12.4489(2)	16.246(2)	28.8900(9)
$\beta / ^\circ$	90	112.198(13)	99.522(3)
$V / \text{\AA}^3$	4030.29(11)	2821.3(6)	3966.6(2)
Z	4	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.585	1.679	1.630
μ / mm^{-1}	0.929	1.293	0.945
Kristallgröße / mm	$0.074 \times 0.069 \times 0.059$	$0.24 \times 0.13 \times 0.03$	$0.05 \times 0.04 \times 0.03$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	2.00	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.28–30.03	4.41–26.28	3.14–25.42
Reflexe für Metrik	19155	8446	9170
Absorptionskorrektur	-	multi-scan	-
Transmissionsfaktoren	-	0.98580–1.00000	-
Reflexe gemessen	35580	20252	18906
unabh. Reflexe	6092	5710	6713
R_{int}	0.0632	0.0384	0.0896
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0423	0.0524	0.0794
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4233	4264	4792
x, y (Wichtung)	0.0312, 2.9251	0.0187, 0	0.0348, 17.6740
Verfeinerung	^a	^b	^b
Parameter	285	330	489
<i>restraints</i>	2	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0343	0.0258	0.0566
$R_w(F^2)$	0.0816	0.0484	0.1266
S	1.045	0.890	1.059
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	1.001	0.645	1.153
min. Restdichte/ e \AA^{-3}	-0.789	-0.439	-0.499

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert. Bei der fehlgeordneten *tert.*-Butylgruppe wurden zwei C-C-Abstände auf 1.5 Å fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

Tabelle 30: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ (**10d**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N}_2\text{Ph})(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]\text{BF}_4$ (**11**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppen})]\text{BF}_4$ (**12b**).

	10d	11	12b · CH₂Cl₂
Summenformel	C ₃₆ H ₄₀ BF ₄ N ₂ O ₅ P ₃ Ru ₂	C ₄₃ H ₄₆ BF ₄ N ₂ O ₄ P ₃ Ru ₂	C ₃₉ H ₄₄ BCl ₂ F ₄ O ₄ P ₃ Ru ₂
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	962.56	1036.68	1029.50
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/m$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	9.9558(2)	10.9041(2)	12.3189(6)
$b / \text{\AA}$	14.0483(3)	17.9329(5)	12.8297(5)
$c / \text{\AA}$	29.6254(5)	12.1771(3)	15.3968(8)
$\alpha / ^\circ$	90	90	65.670(3)
$\beta / ^\circ$	106.7470(10)	94.645(2)	82.157(2)
$\gamma / ^\circ$	90	90	78.649(3)
$V / \text{\AA}^3$	3967.73(13)	2373.32(10)	2169.76(18)
Z	4	2	2
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.611	1.451	1.576
μ / mm^{-1}	0.944	0.793	0.985
Kristallgröße / mm	$0.084 \times 0.048 \times 0.044$	$0.13 \times 0.12 \times 0.10$	$0.189 \times 0.169 \times 0.130$
Temperatur / K	173(2)	200(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / °	3.24–26.40	3.31–27.48	3.24–24.99
Reflexe für Metrik	14470	10190	7473
Reflexe gemessen	26710	19025	14445
unabh. Reflexe	8120	5575	7581
R_{int}	0.0743	0.0372	0.0269
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0706	0.0295	0.0407
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5176	4492	6125
x, y (Wichtung)	0.0279, 5.1930	0.0841, 1.6941	0.0326, 3.6760
Verfeinerung	^a	^a	^b
Parameter	491	315	503
$R(F_{\text{obs}})$	0.0431	0.0447	0.0384
$R_w(F^2)$	0.0912	0.1419	0.0923
S	1.015	1.067	1.095
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.699	1.109	0.914
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.714	−0.520	−0.714

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der verbrückenden Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

Tabelle 31: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]\text{BF}_4$ (**12c**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]\text{PF}_6$ (**12d**) und $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu\text{-H})_4(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-xdppa})](\text{BF}_4)_2$ (**12e**).

	12c · CH₂Cl₂	12d · Et₂O	12e · 3 CH₂Cl₂
Summenformel	C ₃₇ H ₄₃ BCl ₂ F ₄ NO ₄ P ₃ Ru ₂	C ₄₆ H ₅₅ F ₆ NO ₅ P ₄ Ru ₂	C ₈₃ H ₉₄ B ₂ Cl ₆ F ₈ N ₂ O ₈ P ₆ Ru ₄
M_r / g mol ⁻¹	1018.48	1141.93	2224.02
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/m$	$P2_1/c$
a / Å	13.1684(2)	12.9590(11)	10.3648(8)
b / Å	17.0102(2)	15.959(3)	16.4147(15)
c / Å	18.7652(3)	13.309(2)	31.926(2)
β / °	90	112.378(12)	99.867(6)
V / Å ³	4203.35(11)	2545.2(6)	5351.4(7)
Z	4	2	2
ρ / g cm ⁻³	1.609	1.490	1.380
μ / mm ⁻¹	1.016	0.784	0.853
Kristallgröße / mm	0.29 × 0.18 × 0.17	0.14 × 0.05 × 0.02	0.33 × 0.25 × 0.21
Temperatur / K	173(2)	173(2)	203(2)
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung / kW	3.025	2.48	2.00
θ -Bereich / °	3.23–27.49	4.17–20.01	4.16–25.43
Reflexe für Metrik	15937	4356	8870
Absorptionskorrektur	-	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	-	0.89463–1.00000	0.68962–1.00000
Reflexe gemessen	29308	6120	24880
unabh. Reflexe	9598	2473	9780
R_{int}	0.0272	0.0371	0.0485
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0288	0.0500	0.0552
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	8711	1911	7987
x, y (Wichtung)	0.0351, 3.2036	0.0735, 0	0.1118, 14.5133
Verfeinerung	^a	^a	^b
Parameter	501	322	575
<i>restraints</i>	0	0	4
$R(F_{\text{obs}})$	0.0327	0.0404	0.0597
$R_w(F^2)$	0.0788	0.1066	0.1955
S	1.079	0.996	1.075
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	1.461	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.648	1.418	1.688
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.674	-1.181	-1.125

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der verbrückenden Wasserstoffatome wurden frei verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der verbrückenden Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Ru-H-Abstände wurden gleichgesetzt und frei verfeinert.

Tabelle 32: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppa})]$ (**13c**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dpppha})]$ (**13d**) und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^i\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppbza})]$ (**13e**).

	13c · Aceton	13d · ½ CH₂Cl₂	13e · ½ CHCl₃
Summenformel	C ₃₉ H ₄₅ ClNO ₅ P ₃ Ru ₂	C _{42.50} H ₄₄ Cl ₂ NO ₄ P ₃ Ru ₂	C _{43.50} H _{45.5} Cl _{2.5} NO ₄ P ₃ Ru ₂
M_r / g mol ⁻¹	938.26	998.74	1029.98
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1/c$
a / Å	17.4818(3)	9.4772(2)	21.8414(10)
b / Å	13.0851(3)	23.8779(8)	9.6337(4)
c / Å	17.9062(4)	39.3929(11)	23.6154(11)
β / °	92.5630(10)	90	112.1648(16)
V / Å ³	4091.97(15)	8914.4(4)	4601.8(4)
Z	4	8	4
ρ / g cm ⁻³	1.523	1.488	1.487
μ / mm ⁻¹	0.963	0.945	0.946
Kristallgröße / mm	0.25 × 0.12 × 0.09	0.12 × 0.03 × 0.02	0.16 × 0.08 × 0.03
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / °	3.19–27.62	3.15–20.42	3.22–23.54
Reflexe für Metrik	16530	14059	11967
Reflexe gemessen	29532	24747	21458
unabh. Reflexe	9328	4382	6821
R_{int}	0.0485	0.1366	0.0935
Mittelwert $\sigma(I)$ / I	0.0395	0.0949	0.0730
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	7693	2789	4553
x, y (Wichtung)	0.0466, 8.9433	0.1014, 80.9606	0.2000, 0
Verfeinerung	^a	^b	^c
Parameter	468	490	518
<i>restraints</i>	0	0	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0472	0.0659	0.1661
$R_w(F^2)$	0.1187	0.2003	0.4057
S	1.082	1.049	1.554
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.053	1.976	12.850 (2.1 Å von Ru1)
min. Restdichte/e Å ⁻³	-1.052	-0.507	-1.228

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das Lösungsmittelmolekül wurde isotrop verfeinert.

^c Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Das Lösungsmittelmolekül wurde isotrop verfeinert. Die C-Cl-Abstände des Lösungsmittelmoleküls wurden auf 1.76(10) Å fixiert.

Tabelle 33: Kristallographische Daten von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppeCCL}_3)]$ (**14**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**15**) und $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Cy})]$ (**16**).

	14	15	16
Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	1010.57	546.14	574.20
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P1$	$C2/m$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	12.7165(2)	16.0573(4)	8.9240(5)
$b / \text{\AA}$	18.2935(2)	11.9408(3)	9.7488(6)
$c / \text{\AA}$	20.4543(3)	13.7178(4)	30.598(2)
$\alpha / ^\circ$	115.327(1)	90	90
$\beta / ^\circ$	100.3390(12)	98.2013(18)	91.198(6)
$\gamma / ^\circ$	90.045(1)	90	90
$V / \text{\AA}^3$	4214.95(10)	2603.31(12)	2661.3(3)
Z	4	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.593	1.393	1.433
μ / mm^{-1}	1.122	1.266	1.242
Kristallgröße / mm	$0.06 \times 0.05 \times 0.04$	$0.18 \times 0.1 \times 0.04$	$0.21 \times 0.09 \times 0.05$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Oxford XCalibur
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	2.00
θ -Bereich / $^\circ$	3.24–27.49	3.15–27.61	4.23–27.53
Reflexe für Metrik	19112	9754	3198
Absorptionskorrektur	-	-	multi-scan
Transmissionsfaktoren	-	-	0.93356–1.00000
Reflexe gemessen	32408	9446	12643
unabh. Reflexe	32408	3151	5896
R_{int}	0.0000	0.0423	0.0463
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0353	0.0350	0.1319
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	28473	2695	3219
x, y (Wichtung)	0.0816, 41.6828	0.0588, 2.0120	0.0273, 0
Verfeinerung	^a	^a	^a
Parameter	1884	155	374
restraints	3	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0797	0.0371	0.0400
$R_w(F^2)$	0.2033	0.1043	0.0744
S	1.023	1.065	0.785
shift/error _{max}	0.031	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	5.945 (0.8 \AA von Ru5)	1.462	0.553
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-4.067	-0.563	-0.516

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 34: Kristallographische Daten von $[\text{FeRu}(\text{CO})_3(\text{NO})_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_2]$ (**17**), $\text{Ph}_3\text{Ge}(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)\text{GePh}_3$ (**18**) und $\text{Ph}_3\text{Sn}(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)\text{SnPh}_3$ (**19**).

	17	18	19
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Ru}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	591.36	667.80	760.00
Kristallsystem	monoklin	trigonal	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	8.6554(17)	29.7969(18)	10.9674(2)
$b / \text{\AA}$	11.917(3)	29.7969(18)	18.2786(2)
$c / \text{\AA}$	25.081(6)	11.8465(6)	18.4592(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	115.9790(10)
$\beta / ^\circ$	96.232(13)	90	102.8510(10)
$\gamma / ^\circ$	90	120	99.0320(10)
$V / \text{\AA}^3$	2571.7(10)	9108.8(9)	3103.60(9)
Z	4	12	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.527	1.461	1.627
μ / mm^{-1}	1.305	2.015	1.644
Kristallgröße / mm	$0.078 \times 0.073 \times 0.063$	$0.11 \times 0.09 \times 0.07$	$0.19 \times 0.06 \times 0.04$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.22–27.48	3.33–28.10	3.29–27.50
Reflexe für Metrik	3281	4544	14132
Absorptionskorrektur	-	multi-scan	-
Transmissionsfaktoren	-	0.804–0.868	-
Reflexe gemessen	21001	52392	25877
unabh. Reflexe	5640	4732	14206
R_{int}	0.3065	0.2193	0.0194
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.3444	0.1190	0.0308
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2236	3114	11832
x, y (Wichtung)	0.0654, 280.0240	0.0565, 79.8253	0.0251, 4.3534
Verfeinerung	^a	^b	^b
Extinktionsparameter	-	0.00093(12)	-
Parameter	142	266	757
<i>restraints</i>	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.2219	0.0881	0.0329
$R_w(F^2)$	0.5235	0.1980	0.0788
S	1.095	1.055	1.124
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.002
max. Restdichte/e \AA^{-3}	2.214	2.030 (0.7 \AA von Ge2)	1.851
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-1.083	-1.762	-1.735

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome wurden isotrop verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 35: Kristallographische Daten von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\mu\text{-N}_2\text{O}_2)\text{PbPh}_3$ (**20**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\text{NO}) (\text{dppm})_2\text{I}_{2.5}]$ (**21**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-PtBu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppe})]$ (**22**).

	20	21 · CH₂Cl₂	22
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pb}_2$	$\text{C}_{53}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{I}_3\text{NO}_3\text{P}_4\text{Ru}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{P}_4\text{Ru}_2$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	937.00	1459.08	926.87
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pna2_1$	Pc
$a / \text{\AA}$	10.0330(2)	30.3653(16)	16.3669(2)
$b / \text{\AA}$	11.0615(2)	15.6389(7)	12.3292(2)
$c / \text{\AA}$	24.2080(4)	12.0763(7)	24.8081(3)
$\alpha / ^\circ$	97.3730(10)	90	90
$\beta / ^\circ$	95.8550(10)	90	121.6900(10)
$\gamma / ^\circ$	115.3940(10)	90	90
$V / \text{\AA}^3$	2369.69(7)	5734.8(5)	4259.66(10)
Z	3	4	4
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1.970	1.690	1.445
μ / mm^{-1}	10.677	2.117	0.896
Kristallgröße / mm	$0.06 \times 0.053 \times 0.051$	$0.19 \times 0.04 \times 0.02$	$0.06 \times 0.05 \times 0.04$
Temperatur / K	173(2)	173(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung / kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich / $^\circ$	3.46–27.54	1.46–23.00	3.28–25.01
Reflexe für Metrik	10634	9851	14905
Reflexe gemessen	18837	43900	27792
unabh. Reflexe	10864	7741	14977
R_{int}	0.0315	0.1028	0.0347
Mittelwert $\sigma(I) / I$	0.0521	0.0652	0.0445
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	8517	6190	13719
x, y (Wichtung)	0.0222, 9.0915	0.0992, 35.7770	0.0204, 0.8348
Verfeinerung	^a	^a	^b
Flack-Parameter	-	-0.01(4)	-0.012(15)
Parameter	568	640	933
<i>restraints</i>	0	1	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0373	0.0686	0.0273
$R_w(F^2)$	0.0809	0.1932	0.0581
S	1.068	1.126	1.049
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	1.662	1.010	0.293
min. Restdichte/e \AA^{-3}	-1.360	-1.316	-0.407

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lage des an Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms wurde frei verfeinert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin · New York, **2007**.
- [2] H. Remane, Y. Remane, *Pharm. Unserer Zeit* **2010**, 39, 340.
- [3] E. Culotta, D. Koshland, *Science* **1992**, 258, 1862.
- [4] F. Murad, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1976.
- [5] R. F. Furchgott, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1990.
- [6] L. J. Ignarro, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2002.
- [7] M. J. Rose, P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2093.
- [8] E. K. Und, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1626.
- [9] T. C. Harrop, Z. J. Tonzetich, E. Reisner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15602.
- [10] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 14, 317.
- [11] J. M. Fletcher, I. L. Jenkins, F. M. Lever, F. S. Martin, A. R. Powell, R. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 378.
- [12] D. S. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 159, 197.
- [13] K. R. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1556.
- [14] K. R. Laing, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2149.
- [15] P. Singh, J. Fiedler, S. Zalis, C. Duboc, M. Niemeyer, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9254.
- [16] N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Imonigie, R. C. Moore, *Polyhedron* **2007**, 26, 4737.
- [17] Y. Arikawa, M. Onishi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**.
- [18] N. Xu, J. Yi, G. B. Richter-Addo, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6253.
- [19] S. Bhaduri, B. F. G. Johnson, A. Pickard, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, C. I. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 354.
- [20] B. F. Hoskins, F. D. Whillans, D. H. Dale, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 69.
- [21] M. E. C. Villalba, A. Navaza, J. A. Güida, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 707.
- [22] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2004**, 23, 1269.
- [23] R. Bau, I. H. Sabherwal, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4926.
- [24] N. Xu, A. L. O. Campbell, D. R. Powell, J. Khandogin, G. B. Richter-Addo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2460.

- [25] W. J. Evans, M. Fang, J. E. Bates, F. Furche, J. W. Ziller, M. D. Kiesz, J. I. Zink, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 644.
- [26] W. Beck, H. Engelmann, H. S. Smedal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 134.
- [27] P. Moënné-Loccoz, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, 24, 610.
- [28] T. Hino, Y. Matsumoto, S. Nagano, H. Sugimoto, Y. Fukumori, T. Murata, S. Iwata, Y. Shiro, *Science* **2010**, 330, 1666.
- [29] P. Moënné-Loccoz, J. A. Fee, *Science* **2010**, 330, 1632.
- [30] V. Mateju, S. Cicinska, J. Krejci, T. Janoch, *Enzyme Microb. Technol.* **1992**, 14, 170.
- [31] W. G. Zumft, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 194.
- [32] T. C. Berto, M. B. Hoffman, Y. Murata, K. B. Landenberger, E. E. Alp, J. Zhao, N. Lehnert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16714.
- [33] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339.
- [34] J. P. Collman, Y. Yang, A. Dey, R. A. Decreau, S. Ghosh, T. Ohta, E. I. Solomon, *Proc. Nat. Ac. Sci.* **2008**, 105, 15660.
- [35] E. Pinakoulaki, S. Stavrakis, A. Urbani, C. Varotsis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9378.
- [36] J. Wang, M. P. Schopfer, S. C. Puiu, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2009**, 49, 1404.
- [37] T. D. Ju, A. S. Woods, R. J. Cotter, P. Moënné-Loccoz, K. D. Karlin, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 362.
- [38] K. Blann, A. Bollmann, H. de Bod, J. T. Dixon, E. Killian, P. Nongodlwana, M. C. Maumela, H. Maumela, A. E. McConnell, D. H. Morgan, M. J. Overett, M. Prétorius, S. Kuhlmann, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2007**, 249, 244.
- [39] Y. Wang, Z. Li, X. Zeng, X. Wang, C. Zhan, Y. Liu, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1780.
- [40] K. G. Gaw, M. B. Smith, J. W. Steed, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 294.
- [41] V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh, G. Bergman, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1959**, 12, 600.
- [42] R. Ahuja, M. Nethaji, A. G. Samuelson, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 372, 220.
- [43] H.-C. Böttcher, C. Bruhn, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 586.
- [44] T. Mayer, E. Parsa, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3415.
- [45] D. Pohl, J. Ellermann, F. A. Knoch, M. Moll, W. Bauer, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2167.
- [46] J. Ellermann, J. Utz, F. A. Knoch, M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1871.
- [47] T. Mayer, P. Mayer, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 41.

- [48] Y.-L. Zhao, M. D. Bartberger, K. Goto, K. Shimada, T. Kawashima, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7964.
- [49] W. Hieber, G. Brendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *289*, 324.
- [50] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1987**, S1.
- [51] H.-C. Böttcher, C. Wagner, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6294.
- [52] H.-C. Böttcher, T. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1884.
- [53] D. E. Reed, *Org. Synth.* **1961**, *41*, 16.
- [54] R. Melenkivitz, J. S. Southern, G. L. Hillhouse, T. E. Concolino, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12068.
- [55] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 144.
- [56] N. Wiberg, H. Bayer, G. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 201.
- [57] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 597.
- [58] B. Walther, H. Hartung, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, A. Krug, J. Reinhold, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1379.
- [59] H.-C. Böttcher, H. Hartung, A. Krug, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1175.
- [60] Y. F. Yu, C. N. Chau, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4098.
- [61] T. Mayer, W. Beck, H.-C. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 345.
- [62] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem.-Eur J.* **2009**, *15*, 12770.
- [63] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [64] K.-B. Shiu, S.-S. Young, S.-I. Chen, J.-Y. Chen, H.-J. Wang, S.-L. Wang, F.-L. Liao, S.-M. Peng, Y.-H. Liu, *Organometallics* **1999**, *18*, 4244.
- [65] K.-B. Shiu, J.-Y. Chen, G.-H. Lee, F.-L. Liao, B.-T. Ko, Y. Wang, S.-L. Wang, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 117.
- [66] C. Varotsis, T. Ohta, T. Kitagawa, T. Soulimane, E. Pinakoulaki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2260.
- [67] E. Pinakoulaki, T. Ohta, T. Soulimane, T. Kitagawa, C. Varotsis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15161.
- [68] P. Bhattacharyya, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3367.
- [69] JEOL USA, *Delta NMR Processing and Control Software*, **1990-2006**.
- [70] JASCO Corporation, *Spectra Manager Version 2*, **2002-2008**.

- [71] *Gaussian 03*, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, A. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2003**.
- [72] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [73] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [74] A. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148.
- [75] CCDC, *Mercury 1.4.2*, **2001-2007**.
- [76] E. Keller, *SCHAKAL 99*, **1999**.
- [77] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

Danksagung

Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, die Hilfestellungen und den großen wissenschaftlichen Freiraum.

Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher danke ich für die interessante Themenstellung und seine theoretischen und präparativen Hilfestellungen, sowie für das schnelle und unkomplizierte Publizieren in Fachzeitschriften.

Anna Gallien, David Heß und Sarah Illi danke ich für das sorgfältige Korrigieren dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt den Aufsetzern Sandra Albrecht, Anna Gallien, Helene Giglmeier, Leonie „Löwenherz“ Lindner, Peter Mayer, Moritz Reichvilser, Johanna Schulten und Franz Xaver Wurzenberger (FXW), die viel Zeit im kalten Röntgenraum verbringen mussten um meine Kristalle zu messen.

Ich danke dem gesamten Analytikteam der Häuser D und F, die meine zahlreichen NMR-Proben, Elementaranalysen und Massenspektren messen mussten.

Den Administratoren und „guten Seelen“ des Arbeitskreises Sandra Albrecht, Thorsten Allscher, Xaver Kästele, Christine Neumann, Moritz Reichvilser, Martin Steinborn und Lida Holowatyj-dan Toom danke ich für die Hilfe bei computertechnischen und organisatorischen Problemen.

Meiner „Bachelormutter“ Anna Zangl danke ich für die Einführung in den Arbeitskreis und das wissenschaftliche Arbeiten. Den Altdoktoranden Richard Betz und Philipp Grimminger möchte ich für die Einführung ins Lösen von Kristallstrukturen danken.

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises – besonders dem P-Saal – danke ich für das gute Arbeitsklima und die lockere Atmosphäre.

Ich bedanke mich bei meinen Praktikanten Veronika Auracher, Katharina Böck, Zoltan Halmosi, Edris Parsa und Thomas Reich für ihr Interesse und ihre Mitarbeit.

Meiner Familie danke ich für die jahrelange Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Julia danke ich für alles.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Tobias Mayer
Geburtsdatum	14. Januar 1981
Geburtsort	Burgau
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	ledig

Ausbildung

1987 – 1991	Grundschule Burgau
1991 – 2000	Dossenberger-Gymnasium Günzburg
Oktober 2001 – März 2006	Chemie- und Biochemiestudium an der LMU München Studienabschluss Bachelor of Science Wahlfach: Materialwissenschaften Bachelorarbeit: „Darstellung heteroleptischer Ruthenium(II)- Polyolatokomplexe und ihrer Vorstufen“
April 2006 – August 2008	Chemiestudium an der LMU München Studienabschluss Master of Science Wahlfach: Makromolekulare Chemie Masterarbeit: „Heteroleptische Gallium(III)- und Aluminium(III)- Komplexe mit Zuckerphosphaten“
Oktober 2008 – Januar 2012	Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Klüfers

Arbeitserfahrung

August 2000 – Juli 2001	Zivildienstleistender im Bereich der Physiotherapie am Therapiezentrum Burgau
April 2008 – Juli 2008	Studentische Hilfskraft am Department Chemie und Biochemie der LMU München
Oktober 2008 – Januar 2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Klüfers - Betreuung von Studenten in anorganisch chemischen Praktika - Betreuung von Bachelorarbeiten und Forschungspraktika

Publikationen

1. B. Köhler, S. Kammerer, T. Mayer, B. Neumann, I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1362: „Di- and Triazaphospholes as Ligands for Ruthenium(II) and Iridium(III) Complexes “
2. K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Transactions* **2009**, 7934: “The metal-binding sites of glycosyl phosphates”
3. T. Mayer, W. Beck, H.-C. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 345: “Crystal and Molecular Structure of the *trans*-Hyponitrite Compound $\text{Ph}_3\text{Sn}(\mu\text{-ONNO})\text{SnPh}_3$ ”
4. H.-C. Böttcher, T. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1884: "Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ "
5. T. Mayer, E. Parsa, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3415: “Synthesis of electronically and coordinatively unsaturated complexes $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)(\mu\text{-L2})]$ (L2 = biphosphanes)”
6. T. Mayer, P. Mayer, H.-C. Böttcher, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 700, 41 “Reductive NO dimerization to *trans*-hyponitrite in diruthenium complexes: intramolecular attack of hyponitrite on a CO ligand.”
7. T. Mayer, H.-C. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/zaac.201100543.: "Crystal and Molecular Structure of the *trans*-Hyponitrite Compounds $\text{Ph}_3\text{E}(\mu\text{-ONNO})\text{EPh}_3$ (E = Ge, Pb)."